



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

리튬이차전지용 구형 양극소재의 입자강도에
따른 전기화학 특성

Effects of Particle Hardness on the Electrochemical Characteristics
of Spherical Cathode Materials in Lithium Secondary Batteries

2016년 8월

서울대학교대학원

화학생물공학부

송 준 호

리튬이차전지용 구형 양극소재의 입자강도에
따른 전기화학 특성

Effects of Particle Hardness on the Electrochemical Characteristics
of Spherical Cathode Materials in Lithium Secondary Batteries

지도교수 오 승 모

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함

2016년 6월

서울대학교 대학원

화학생명공학부

송 준 호

송 준 호의 박사학위논문을 인준함

2016년 6월

위 원 장 _____ (인)

부 위 원 장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

리튬이차전지의 양극소재로 사용되는 층상구조의 양극소재인 LiNiCoMnO_2 (Ni = 33, 70, 80 %)의 입자강도에 따른 전기화학 특성, 충방전에 따른 입자 파괴거동에 대해 연구하였다. 양극소재의 제조에는 공침반응을 이용하여 복합전이금속수산화물 전구체를 제조하였다. 각 니켈 조성에 따라 최적 pH를 각각 11.0 ~ 11.5 수준으로 제어하여 6 ~ 10 μm 의 평균입자를 갖는 전구체를 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 전구체를 Li_2CO_3 또는 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 리튬원으로 하여, 니켈 함량에 따라 800 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 열처리를 통해 최종 층상계 양극소재를 제조하였다. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 열처리 조건을 1000 $^{\circ}\text{C}$, 15 시간으로 하였을 경우, 950 $^{\circ}\text{C}$, 10 시간에 비해 입자강도가 30 % 이상 향상되었으며, 고온에서의 수명특성도 개선됨을 확인하였다. 고에너지밀도 전극 구현을 위해 3.9 g cm^{-3} 으로 제조된 전극의 단면 이미지를 분석한 결과 입자강도가 108 MPa 정도로 낮은 양극소재로 제조된 전극은 전체 입자의 40 % 이상이 파괴된 것에 비해 입자강도가 142 MPa로 향상된 양극소재의 경우 20 % 정도의 입자가 파괴된 것으로 확인되었다. 입자강도의 개선이 고합제 전극에서의 입자파괴를 억제시켜 고온 수명특성에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 열처리 조건 변경 이외에도 산소와의 결합력이 우수한 Ti 원소를 양극소재에 치환함으로써 입자강도가 143 MPa로 향상되었으며, 특히 3.0 ~ 4.5 V (vs. Li/Li^+), 60 $^{\circ}\text{C}$ 고온 수명에서 치환하기 전의 78 %에서 98 %로 현저히 개선됨을 확인하였다.

Ti 치환이 니켈 함량이 증가된 양극소재에도 유사한 효과가 있는

이를 검증하기 위해 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재에 적용하였으며, 그 결과 유사한 성능 향상이 나타남을 확인하였다. 니켈 70 % 조성의 경우 입자강도는 사이클이 반복됨에 따라 96 MPa에서 27 MPa까지 감소하는 반면, Ti 치환된 양극소재는 동일 조건에서 124 MPa에서 51 MPa까지 보다 낮은 감소를 나타내었다. 입자 파괴에 의한 고온에서의 수명특성 열화거동의 원인을 보다 명확히 규명하기 위해 사이클에 따라 파괴된 입자의 EDS 조성분석을 수행한 결과 입자 표면뿐만 아니라 내부의 입자간 균열부에도 전해액으로부터 기인된 F 성분이 측정되었다. 이로부터 입자의 파괴에 의한 비표면적 증가는 표면 및 내부 균열부에도 전해액과의 부반응이 가속화된다는 것을 알 수 있었다. 이는 임피던스 분석결과에서도 전극과 전해액 계면에서의 전하전달과 관련된 저항이 bare 샘플이 10.9 Ω 에서 50 회 이후 142.8 Ω 으로 증가한 반면, Ti-doped 샘플은 8.5 Ω 에서 50 회 이후에도 9.8 Ω 으로 크게 증가하지 않고 유지하는 결과로부터도 확인하였다. 니켈 함량이 증가됨에 따라 충방전에 따른 부피변화는 커지며, 이는 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재에서 격자상수 c 축 값이 2.0 % 증가하였다가 다시 2.9 % 감소하여, 최대치 대비 4.8 %가 감소되는 것을 확인하였다. 첫 사이클에서 충전 깊이에 따른 입자 내부 형상 이미지 분석으로부터 첫 충전에서도 1차 입자간의 균열은 확인되며, 이러한 지속적인 반복 거동이 장기적으로 완전한 입자의 파괴로 이어지고, 이로 인한 수명특성의 감소가 발생한다는 것을 검증하였다.

주요어 : 리튬이차전지, 층상계 양극소재, 입자강도, 입자파괴거동, 수명특성

학 번 : 99448-817

성 명 : 송 준 호

List of Figures

Fig. 1. Mega-trend shift in applications of lithium secondary batteries.

Fig. 2. Schematic figures of the mechanism in lithium-metal and lithium-ion batteries.

Fig. 3. Various cathode and anode materials according to the specific capacity.

Fig. 4. Discharge voltage profiles of various cathode materials; LMO spinel= LiMn_2O_4 , NCA= LiNiCoAlO_2 , NMC= LiNiCoMnO_2 , LCO= LiCoO_2 , LFP/C= LiFePO_4/C , LNMO spinel= $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, NCM= LiNiCoMnO_2 (Ni rich), LMP= LiMnPO_4/C , Li-rich= Li_2MnO_3 - LiNiCoMnO_2 , LNMO= LiNiMnO_2 .

Fig. 5. Cycle performance of various layered cathode materials; (a) $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$, (b) $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$, (c) $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Fig. 6. Pourbaix diagrams of Nickel, Cobalt, Manganese ion for co-precipitation.

Fig. 7. Schematic diagrams and equipment of co-precipitation.

Fig. 8. Synthesis scheme of cathode materials ; (a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,
(b) $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, (c) $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Fig. 9. Schematic illustration for particle hardness measurement (a), and
optical microscopic images of a particle before test (b) and after
rupture (c).

Fig. 10. Drawing of pressure-detection cells and its image.

Fig. 11. SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursors according to
reaction time; (a) 32 h, (b) 46 h, (c) 55 h, (d) 70 h.

Fig. 12. FE-SEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders that were
prepared at different conditions: (a); 950 °C for 10 h, (b); 950
°C for 15 h, (c); 1000 °C for 10 h, and (d); 1000 °C for 15 h.

Fig. 13. Particle rupture phenomena observed with some positive
electrode materials for lithium-ion batteries: (a); 10 μm LiCoO_2 ,
(b) 10 μm $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and (c); 10 μm $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$.
(Dislocation means the compression length until the rupture of
particle)

Fig. 14. Particle rupture phenomena observed with $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
(#950-10) powders (a), and optical microscopic images of a

particle before test (b) and after rupture (c)

Fig. 15. Cross-sectional images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders that were prepared at different conditions: (a); 950 °C for 10 h (x1000), (b); 950 °C for 10 h (x5000), (c); 1000 °C for 15 h (x1000), and (d); 1000 °C for 15 h (x5000).

Fig. 16. Galvanostatic discharge voltage profiles obtained from $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cell: (a); #950-10 and (b); #1000-15. The electrode density was 3.8 g cm^{-3} . Voltage cutoff = 3.0 ~ 4.5 V (vs. Li/Li^+). Current density = 180 mA g^{-1} (1C). Temp. = 60°C.

Fig. 17. Cross-sectional images of the composite electrodes prepared from: (a); #950-10 and (b); #1000-15. The electrode density was adjusted to be 3.8 g cm^{-3} by applying pressure in the electrode fabrication step.

Fig. 18. Relationship between the break force and accumulated number of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (#950-10) particles according to particle size : (a); accumulated particle size distribution and (b); break force according to particle size. For the latter, the same tensile strength (particle hardness) is assumed regardless of particle size.

Fig. 19. Relationship between the break force and number of ruptured

particles: (a); #950-10, (b); #950-15, (c); #1000-10, and (d); #1000-15. The magnified view is presented at the right panel.

Fig. 20. SEM images of precursors and cathode material; a) bare- $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, b) Ti-doped $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, c) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Fig. 21. Cross-sectional images and EDS line mapping of bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (a), and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (b).

Fig. 22. X-ray diffraction patterns for bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (b).

Fig. 23. Initial charge-discharge voltage profiles of bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b) at 0.1 C.

Fig. 24. Rate capabilities of bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b) at various C-rates (0.1-2 C).

Fig. 25. Cycle performance of cathode materials at 25 °C for various cut-off voltages: a) 4.3, b) 4.4, and c) 4.5 V for bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and d) 4.3, e) 4.4, and f) 4.5 V (vs. Li/Li^+) for Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Fig. 26. Cycle performance of cathode materials at 60 °C for various cut-off voltages: a) 4.3, b) 4.4, and c) 4.5 V for bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and d) 4.3, e) 4.4, and f) 4.5 V (vs. Li/Li^+) for Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Fig. 27. Relationship between the break force and number of ruptured particles: (a); bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders, (b); Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders.

Fig. 28. Cross-sectional SEM images of electrodes with different electrode densities: (a, b) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (c, d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with electrode densities of (a, c) 2.6 g cm^{-3} and (b, d) 3.9 g cm^{-3} .

Fig. 29. Cross-sectional SEM images of (a, b) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (c, d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes, (a, c) before and (c, d) after cycling (50th).

Fig. 30. DSC curves of bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (b) electrodes after charging to 4.3, 4.4, and 4.5 V (vs. Li/Li^+).

Fig. 31. FE-SEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders (a) x25,000, (b) X100,000 and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders (c) x25,000, (d) x100,000.

Fig. 32. Cycle performance of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (b) electrodes at 25 °C.

Fig. 33. Cycle performance of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

Fig. 34. Cycle performance of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

Fig. 35. Cross-sectional FE-SEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 1-cycled, (c) 10-cycled, (d) 20-cycled and (e) 50-cycled.

Fig. 36. Cross-sectional FE-SEM images of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 1-cycled, (c) 10-cycled, (d) 20-cycled and (e) 50-cycled.

Fig. 37. HR-TEM images and EDS mapping of cycled bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ electrode; (a) HR-TEM image, (b) Ni mapping, (c) F mapping.

Fig. 38. Family of Nyquist plots for the cell, bare and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ according to cycles and equivalent circuit

used for fitting the impedance spectra.

Fig. 39. FE-SEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (a) x20,000, (b) x50,000 and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (c) x20,000, (d) x50,000.

Fig. 40. X-ray diffraction patterns for bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (b).

Fig. 41. Cycle performance of coin-type half cells with $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes at 25 °C (a) and 60 °C (b) ; 0.5C/0.5C cycling, 3.0 ~ 4.3V (vs. Li/Li^+).

Fig. 42. Cycle performance of pouch-type full cells with $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes at 25 °C (a) and 60 °C (b) ; 0.5C/0.5C cycling, 3.0 ~ 4.2 V.

Fig. 43. Cycle performance of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

Fig. 44. Cycle performance of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

Fig. 45. Cross-sectional FE-SEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 10-cycled,

(c) 20-cycled, (d) 30-cycled, (e) 40-cycled and (f) 50-cycled.

Fig. 46. Cross-sectional FE-SEM images of Ti-doped

$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 10-cycled, (c) 20-cycled, (d) 30-cycled, (e) 40-cycled and (f) 50-cycled.

Fig. 47. Charge voltage profiles of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powder and its lattice parameter c value according to charging conditions from XRD analysis.

Fig. 48. Cross-sectional TEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to charging conditions; (a) OCV, (b) 4.05, (c) 4.3, (d) 4.5 V (vs. Li/Li^+).

Fig. 49. Particle hardness of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to charging conditions.

Fig. 50. Family of Nyquist plots for the cell, bare and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ according to cycles ; (a) bare sample, 10th cycles, (b) bare sample, 30th cycles, (c) Ti-doped sample, 10th cycles, (d) Ti-doped sample, 30th cycles.

Fig. 51. Time-pressure curves of charged $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes with electrolyte according to cycles at 100 °C ; (a)

bare and (b) Ti-doped electrode.

Fig. 52. Comparison with the pressure from the charged $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes with electrolyte according to cycles at 100 °C ; (a) bare and (b) Ti-doped electrode.

List of Tables

Table 1. The powder properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ samples prepared at different conditions.

Table 2. Data sheet of particle hardness test for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (#950-10).

Table 3. Data sheet of particle hardness test for bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (b) powders.

목 차

초록	i
List of Figures	iii
List of Tables	xii
1. 서론	1
2. 문헌연구	5
2.1. 리튬이차전지	5
2.1.1. 리튬이차전지의 역사	5
2.1.2. 리튬이차전지의 작동원리	8
2.1.3. 리튬이온전지의 구성	9
2.2. 리튬이차전지용 양극소재	14
2.2.1. LiCoO_2 양극소재	14
2.2.2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재	17
2.2.3. LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} \geq 50 \%$) 양극소재	19
2.2.4. LiMn_2O_4 스피넬 양극소재	20
2.2.5. LiFePO_4 올리빈 양극소재	21
3. 실험방법	22
3.1. 양극소재의 제조	22
3.1.1. 양극소재용 전구체 제조의 배경	22
3.1.2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 제조	25
3.1.3. $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재의 제조	25
3.1.4. $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재의 제조	26
3.2. 양극소재의 특성 분석	27
3.2.1. 양극소재의 일반 물성 분석	27

3.2.2. 양극소재의 입자강도 분석	28
3.3. 전지의 제작	31
3.3.1. 양극 전극의 제작	31
3.3.2. 반전지(Half cell)의 제작	31
3.3.3. 완전지(Full cell)의 제작	32
3.4. 전기화학 특성 분석	33
3.4.1. 충·방전 실험	33
3.4.2. 수명특성 평가	33
3.4.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 실험	34
3.5. 양극소재의 열적 특성 분석	34
3.5.1. 충전 전극의 시차주사열량측정법 실험	34
3.5.2. 충전 전극의 가스발생 압력 측정 실험	35
4. 결과 및 고찰	38
<니켈 함량 33% 소재의 입자강도에 따른 전지특성>	
4.1. 열처리 조건에 따른 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 특성 ...	38
4.1.1. 양극소재의 기본 물성 및 입자강도 특성	39
4.1.2. 양극소재의 전기화학적 특성	49
4.1.3. 입자강도 특성과 전기화학적 특성의 연관성	54
4.2. Ti 치환에 따른 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 특성	57
4.2.1. 양극소재의 기본 물성 및 입자강도 특성	57
4.2.2. 양극소재의 전기화학적 특성	59
4.2.3. 입자강도 특성과 전기화학적 특성의 연관성	67
<니켈 함량 70% 이상 소재의 입자 파괴현상 및 이의 개선>	
4.3. $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재의 특성	72
4.3.1. 양극소재의 기본 물성 및 전기화학적 특성	73

4.3.2. 양극소재의 수명에 따른 입자파괴거동 분석	73
4.3.3. 입자파괴거동 특성과 전기화학적 특성의 연관성	77
4.4. $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재의 특성	87
4.4.1. 양극소재의 기본 물성 및 전기화학적 특성	87
4.4.2. 양극소재의 수명에 따른 입자파괴거동 분석	90
4.4.3. 입자파괴거동 특성과 전기화학적 특성의 연관성	98
5. 결론	107
참고문헌	110
Abstract	115

1. 서 론

화학에너지와 전기에너지로, 전기에너지를 다시 화학에너지로 지소적인 변환을 통해 충전 및 방전을 반복할 수 있는 전지를 이차전지라 한다. 이러한 이차전지에는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소전지, 리튬이차전지가 있으며, 이중에서 오래 전부터 사용되어 온 것은 납축전지와 니켈-카드뮴전지이다. 납축전지는 양극 및 음극에 비중이 큰 납과 납화합물을 사용하고 있기 때문에 중량당 에너지밀도가 낮은 전지밖에 구현할 수 없었고, 이로 인해 1980년대에는 주로 니켈-카드뮴, 니켈-수소전지가 소형 이차전지의 중심이고, 기기의 소형, 경량화에 맞춰 에너지밀도를 향상시키려는 연구가 진행되어 왔다.[1] 그러나 이러한 노력에도 불구하고 에너지밀도의 한계에 부딪치게 되었고, 보다 높은 에너지밀도를 실현하기 위한 새로운 전지시스템 개발이 요구되었다. 또한 환경 보호에 대한 세계의 관심이 높아짐과 동시에 중금속에 의한 환경 오염문제가 이슈가 되어 이러한 관점에서도 고성능의 친환경적인 새로운 이차전지 등장 필요하게 되었다.

이러한 상황에서 1991년에 새로운 이차전지가 일본에서 상품화되었으며, 이것이 리튬이차전지이다. 기존의 이차전지는 전하전달체로서 수소이온을 이용하기 때문에 단셀 기준으로 1.2 V 수준의 전지전압의 한계가 있었지만, 리튬이차전지는 전하전달체로서 리튬이온을 사용하고, 비수계 전해액을 사용함으로써 단셀 기준으로 전지전압을 3.6 V로 3배가량 급격히 증대시킬 수가 있었다. 이러한 높은 에너지밀도 구현이 가능한 리튬이차전지는 그림 1에서 볼 수 있듯

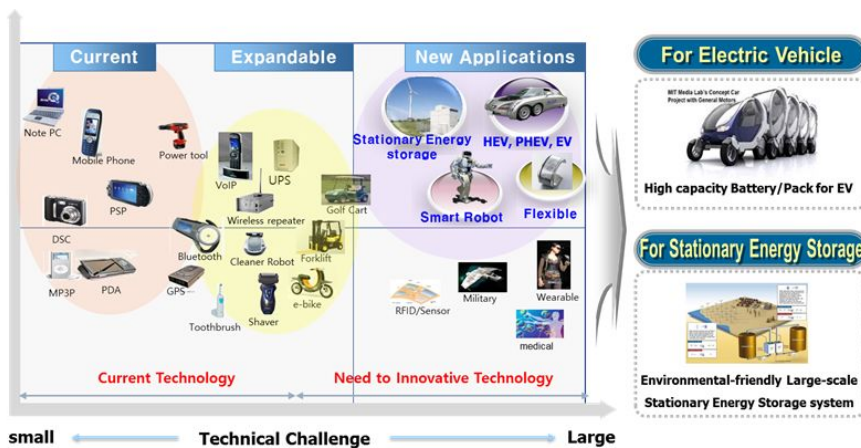


Fig. 1. Mega-trend shift in applications of lithium secondary batteries.

이 최근에는 이동통신, 모바일 IT 기기뿐만이 아니라, 하이브리드 전기자동차 (Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차 (Plug-in HEV), 전기자동차 (Electric Vehicle, EV) 등의 수송용으로 사용되기 시작하였고, 보다 대형으로는 전력저장 및 신재생 에너지 저장용으로서의 대용량 에너지저장시스템 (Energy Storage System, ESS)까지 그 영역을 확장시키고 있다.[2-4]

다양한 분야에서 사용되고 있는 리튬이차전지는 그 용도에 따라 중요성이 달라지는데, 가령 전기자동차용 리튬이차전지는 높은 순간 출력과 넓은 충방전 범위에서의 우수한 가역성을 확보하여야 하며, 고온에서의 수명 단축이나 안전성 등의 문제가 해결되어야 한다. 또한 한정된 공간에 전지를 장착해야 하므로 부피당 에너지 밀도가 커야 하고, 수백 개의 전지가 직렬로 연결되기 때문에 전지성능의 편차가 적고 재현성이 우수해야 하며, 과충전 및 과방전에 대응할 수 있어야 한다.

리튬이차전지는 에너지 저장 및 변환을 담당하는 양극 및 음극소재, 리튬이온의 이동을 위한 전해액, 양극과 음극간의 전기적 격리를 위한 분리막이 핵심적으로 필요하며, 이를 4대 핵심소재라 한다. 이중 양극소재는 1991년 일본 소니사에서 리튬이차전지 최초 양산시에 사용한 LiCoO_2 양극소재가 처음으로 제품화되었으며, 지금까지도 소형 고에너지밀도 리튬이차전지 분야에 많이 사용되고 있다. 소형 전지 및 전극 수준에서의 고에너지밀도 구현을 위해서는 전극 조성에서 양극소재의 구성 비율을 높이거나, 고합제밀도 전극의 제작, 고 전류밀도 설계 등을 통해 이루어져 왔다. 모바일 IT기기용 고용량 리튬이차전지에 사용되는 LiCoO_2 양극소재의 합제밀도는 3.9 g cm^{-3} 이상으로 극판 공극률이 지극히 낮은 정도로 한계에 있어, 새

로운 소재의 적용이 필요하게 되었다. 이를 위해 한 대안으로서 제시되었던 LiNiO_2 양극소재는 LiCoO_2 와 같은 2차원적 층상구조를 가지고 있으며, 200 mAhg^{-1} 이상의 높은 가역용량을 구현할 수 있으며, 상대적으로 Co에 비해 저가인 Ni을 사용하기 때문에 저렴하고, 환경적인 허용 배출농도가 높은 장점을 가지고 있으나, 충전말기 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 결정구조의 불안정성 및 격자 내의 산소 탈리 등의 문제점으로 인해 구조적 안정성 및 열안정성이 매우 취약하여, 실제 사용하기에는 어렵다고 알려져 있다. 이렇듯 LiNiO_2 양극소재 단독으로는 소재의 특성 확보 및 전지 적용이 불가능하기 때문에 Ni의 일부를 Co, Mn, Al 등과 같은 이종 원소로 치환하여 그 성능을 향상시킨 LiNiCoMnO_2 , LiNiCoAlO_2 양극소재가 개발되었으며, 최근 전기자동차용 등의 용도로 활발히 채택되어 사용되고 있다.

본 연구에서는 상기의 양극소재 중에서 최근 자동차용 전지에 많이 채택되고 있는 층상계 양극소재인 LiNiCoMnO_2 양극소재에 집중하고자 하였다. 고에너지밀도 구현을 위해 고합제밀도 전극을 사용하는 산업동향에 맞춰 고용량 양극소재의 입자강도가 전기화학 특성과 어떠한 상호관계를 갖는지 규명하고자 하였으며, 이와 더불어 입자강도 향상을 통한 수명 특성 개선을 목적으로 하였다. 공침법으로 제조된 구형의 니켈, 코발트, 망간 삼원계의 층상계 양극소재가 지속적인 충방전에 따라 입자강도 및 입자형상이 어떻게 변화하는지를 파악하고, 이러한 변화가 전기화학 특성에 어떠한 영향을 끼치는지를 심도 있게 검토하고자 하였다. 또한 Ti 치환을 통한 성능 개선의 원인이 무엇인지를 확인하고, 특히 이러한 치환을 통해 입자강도의 측면에서 양극소재의 물리적 특성이 어떻게 개선되어 전기화학 특성에 영향을 주는지에 대해 규명하고자 하였다.

2. 문헌연구

2.1. 리튬이차전지

2.1.1. 리튬이차전지의 역사

전지란 전기화학반응을 이용하여 전극 물질의 화학에너지를 전기 에너지로 직접 변환하는 시스템으로 정의할 수 있다. 전지가 이차전지로서의 성질을 나타내기 위해 양극과 음극이 충·방전을 반복적으로 수행할 수 있는 구조를 가지고 있어야 한다. 이를 위해 전극 내에서의 이온의 삽입 및 탈리가 용이하고 이들 과정이 진행되는 동안 전극의 구조가 안정하게 유지되어야 하며 전해질은 이온의 전달을 용이하게 하여야 한다.

전지에서 전극 내로 삽입되는 이온은 집전체를 통해 전극으로 들어온 전자와 전하중성을 이루어 전극 내에 전기에너지를 저장하는 매개체가 된다. 또한 이온은 전해질 영역에서 빠른 속도로 전극 쪽으로 이동함으로써 전극 내에서의 반응속도를 크게 할 수 있는데 전지의 전체 반응속도에 크게 영향을 미치는 것은 전해질 및 전극 영역에서의 이온의 이동속도이다. 또한 저장할 수 있는 전기에너지의 양을 결정하는 것은 전하중성을 이루기 위해 전극에 삽입된 이온의 양이며 전극의 소재와 이온의 종류가 실제 저장할 수 있는 전기 에너지의 양을 결정하는 주요 요소가 된다. 이러한 이온의 종류로서 리튬이온을 사용한 전지를 리튬이차전지라고 한다.

1970년대 중반부터 개발된 리튬금속을 이용한 전지는 그림 2에서

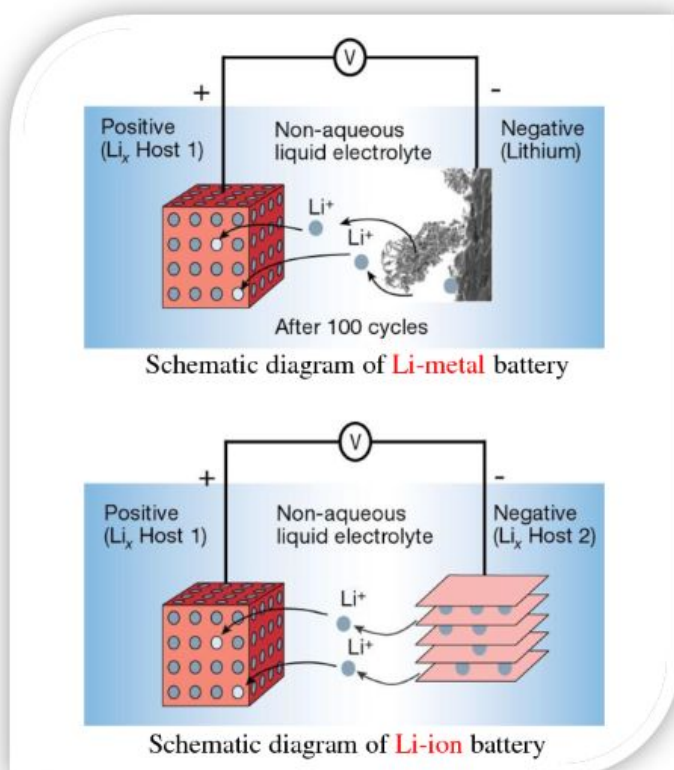


Fig. 2. Schematic figures of the mechanism in lithium-metal and lithium-ion batteries.

나타낸 바와 같이 리튬이온의 가역적인 삽입과 탈 리가 가능한 전
 이금속 산화물을 사용하였다. 이 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는
 반면 가역성이 떨어진다는 문제점을 가진다. 낮은 가역성의 원인은
 크게 두 가지인데, 첫 번째는 음극으로 사용되는 리튬금속이 충·방
 전을 거듭하면서 모양이 변형되기 때문이고, 두 번째는 전해질 성분
 과의 부반응 등을 겪기 때문이다. 모양의 변형은 충전과정에서 리튬
 이온이 리튬표면에 환원될 때 리튬금속이 균일하게 전착되지 못하
 고 수지상(dendrite)의 모양으로 성장하는 것을 의미한다. 리튬금속
 이 수지상으로 성장하게 되는 것은 전극표면의 불균일성 때문이며,
 표면의 형태나 결정 구조의 결함 및 분포, 표면필름에서 리튬확산속
 도의 차이 등 다양한 요소가 불균일성의 원인이 된다. 수지상으로
 성장된 리튬금속은 매우 반응성이 높아 부반응을 가속화 하고, 방전
 과정에서 일부가 전극으로부터 고립되어 활물질의 손실을 가져오게
 되며, 더욱 심각한 문제는 양극과 음극간의 단락을 유발하여 전지의
 안전성 면에서 큰 위협이 될 수 있다는 것이다. 리튬금속은 녹는점
 이 약 180℃밖에 되지 않는 금속이므로 부분적인 과열은 연속적인
 발열과 전지의 붕괴를 촉진하게 된다. 전해질과의 부반응은 대부분
 리튬금속의 산화반응, 즉 일종의 부식반응을 동반하여 활물질의 바
 람직하지 못한 손실을 가져오며, 부식생성물의 표면 축적으로 저항
 의 증가를 초래하거나 부반응의 과정에서 가스 발생 등으로 전지
 내압을 상승시켜 안전성을 침해하는 등의 문제점을 가져온다. 리튬
 금속의 비가역성과 안전성 문제를 극복하기 위한 흐름 중 대표적이
 면서 또한 가장 성공적인 방법은 가역적으로 리튬이온을 삽입/탈리
 시킬 수 있는 물질로 리튬금속으로 대체하는 것이다. 이 개념은 리
 튬이온이 양극과 음극 사이를 왕복하는 "rocking chair"라 하며, 이

러한 전지를 리튬이온전지(lithium ion battery)라 부른다. [5] 1991년에 리튬이온을 이용한 것으로는 일본의 소니사가 처음으로 상업화에 성공하였다.

2.1.2. 리튬이차전지의 작동원리

리튬이차전지는 기본적으로 전기화학적으로 리튬이 삽입/탈리할 수 있는 두 개의 서로 다른 전극(양극 및 음극)과 리튬이온의 이동이 가능한 전해질, 그리고 서로 다른 전극을 물리적으로 분리할 수 있는 분리막으로 구성되어 있다. 이 두 전극은 서로 다른 전위를 가지고 있기 때문에 전해질을 매개로 하여 연결되었을 때 전위차가 발생하게 되며, 이를 기전력이라 한다. 이는 전기회로에서 전기를 흐르게 하는 원동력이 되는데, 이것에 의해 각 전극은 산화·환원반응이 일어나게 된다. 이 반응을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 전기에너지를 화학에너지로 변환이 가능하다. 산화·환원반응이 전극에서 일어날 때 전해질을 통하여 이온이 서로 다른 두 전극 사이를 이동하며, 동시에 도선을 통해 전자는 두 전극 사이를 이동하게 된다. 음극에서는 전지의 방전동안 산화 반응이 일어나며, 이 전극을 산화 전극이라 한다. 방전이라 함은 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 과정을 말한다. 양극에서는 음극과는 반대로 방전동안 음극에서부터 외부회로를 통해 들어온 전자에 의해 환원 반응이 일어나며 환원전극이라 부른다. 전해질은 두 전극 사이에서 이온을 전달하는 이온 전도체로서, 전자에 대한 전도성은 없으며 단지 이온 전도성만을 나타낸다.

2.1.3. 리튬이차전지의 구성

리튬이온 일반적으로 전지를 구성하고 있는 요소를 크게 양극, 음극, 전해질 그리고 분리막으로 구분할 수 있고 하나의 전자가 적절한 성능을 발휘하기 위해 세 구성 요소가 각기 특성을 충분히 발휘할 수 있어야 하며 또한 서로 조화를 이루어야 한다. 리튬이차전지에서 양극은 리튬 이온의 이동경로가 확보되어 있으며 리튬 이온의 층간 삽입 탈리 반응에 의한 전하의 보상이 용이한 전이금속을 포함하고 있는 전이금속산화물이나 다이칼코겐 화합물 등이 사용된다. 음극은 리튬 금속이나 리튬 금속 상당재료로 리튬 금속과 비슷한 환원전위를 가지고 있는 물질이 사용된다. 전해질은 리튬이온의 전도도가 크고, 전기화학반응에 안정하며 휘발성이 크지 않은 유기화합물이나 무기물 또는 고분자 등이 사용된다.

리튬이차전지는 탄소재료를 음극으로 사용하고 양극에는 리튬을 함유하고 있는 화합물을 사용하는 것이 일반적이다. 양극소재는 구조적으로 van der Waals층 사이로 이온이 이동할 수 있는 층상화합물 또는 3차원 구조로 이루어진 이온의 이동 통로를 가진 재료가 대부분이다. 1979년에 들어서 Goodenough 그룹이 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 층상구조를 가지는 LiCoO_2 가 4.0V가 넘는 충·방전 전위를 보이는 활물질이 된다고 제안하였다. 현재 양극활물질의 대부분은 LiCoO_2 를 사용하고 있다.[6] 일반적으로 요구되는 양극소재로 사용하기 위한 조건은 다음과 같다.

- 1) 재료의 가격이 저렴하고 합성방법이 용이해서 제조비용이 저렴해야 한다.
- 2) 높은 방전 전압을 가져야 한다.

- 3) 구조 내에서 리튬이온의 확산이 용이하여 고출력 특성을 가져야 한다.
- 4) 분자량은 작고 많은 양의 리튬이온을 수용할 수 있어서 에너지 밀도가 높아야 한다.
- 5) Cycle 특성이 우수해야 한다.
- 6) 리튬의 삽입/탈리에 따르는 구조 및 부피의 변화가 작아야 한다.
- 7) 화학적으로 안정하고 독성이 작음, 친환경적 물질이어야 한다.

이러한 요구조건을 만족하는 양극활물질로서 층상구조를 가지는 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}$ 등) 이외에도 스핀넬 구조를 지니는 LiMn_2O_4 와 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 그리고 용량이 매우 우수한 V_2O_5 , 올리빈 구조의 LiMPO_4 등이 제안되었다.[7-12]

음극소재는 초창기 리튬 일차전지의 음극은 금속 리튬을 사용하였고, 이는 제품화에 성공하여 현재에도 사용되고 있다. 그러나 리튬 금속을 이차전지의 음극으로 사용 할 때는 리튬 금속의 가역성과 안정성이 급격히 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 리튬 금속은 전해질과 반응하여 표면에 보호막이 형성되고, 리튬의 석출은 침상 리튬이 생성되고 이렇게 발생한 침상 리튬은 방전시 기판으로부터 분리되어 전기적 접촉이 이루어지지 않아 전기화학적으로 불활성된 죽은 리튬으로 변화되어진다. 따라서 충전시 석출된 리튬 금속의 일부가 기판으로부터 탈리되어 소비되므로 과량의 리튬이 필요하게 되는 것으로 보고되어진다. 리튬이차전지의 음극으로 사용되는 물질이 가져야 할 요건들은 다음과 같다. [13]

- 1) 높은 용량을 갖아야 한다.

- 2) 충·방전 효율이 우수해야 한다.
- 3) 리튬의 삽입/탈리시 가역성이 좋아야 한다.
- 4) 안정성이 확보가 되어야 한다.
- 5) 과전압이 작고 에너지 효율이 높아야 한다.

위와 같은 조건에 가장 부합이 되는 재료로는 탄소 재료이다. 탄소는 부피변화가 적고 가역성이 뛰어나며 가격 측면에서 유리한 점이 많아 적합재료로 인식되었으며, 탄소에서 일어나는 리튬의 삽입/탈리 반응은 다음과 같다.



매우 단순한 반응이지만, 실제로는 탄소재료의 구조나 전해질의 조성에 따라 그 거동이 달라지므로, 반응기구에 대한 연구가 필수적이다. 이와 같이 음극을 리튬 금속이 아닌 탄소계 물질을 사용하면 안정성과 가역성에서 많은 이점이 있다. 에너지저장을 담당하는 양극 및 음극소재는 조성에 따라 다양한 전위와 용량을 갖는데, 이를 그림 3에 정리하여 나타내었다.

분리막은 양극과 음극을 전기적으로 절연시킴과 동시에 전해액을 보유하는 역할을 한다. 분리막은 기공이 많이 열려있는 다공성의 폴리머 필름이다. 기공방식과 공정방법 등에 따라 여러 종류가 있다. 부직포의 형태나 미세 다공형이 지금까지 개발되어 왔으나 전지 내에서 사용하는 경우에 어느 정도 기계적 강도와 막의 높은 균일성 확보가 요구되기 때문에 미세 다공형의 격리막이 주로 사용되고 있다. 충분한 이온전도성을 가지지 못한다면 전지의 저항이 커지고 전지 성능을 열화시키는 원인이 된다. 특히, 높은 전류로 방전을 하는

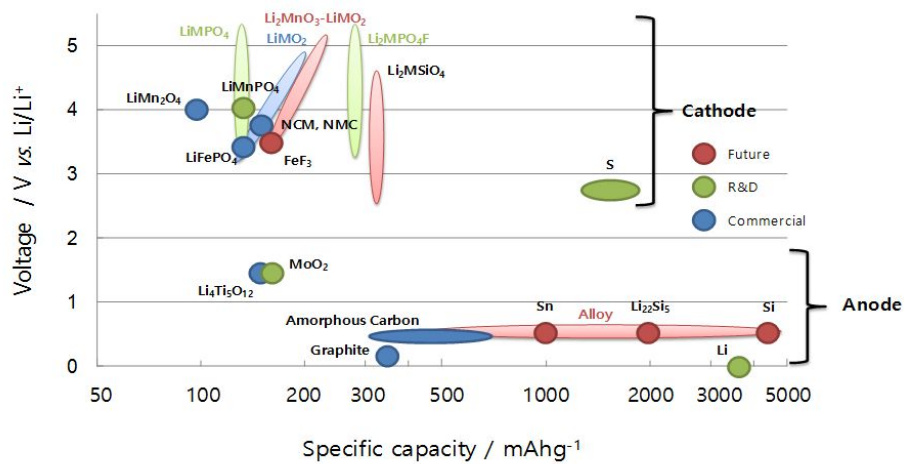


Fig. 3. Various cathode and anode materials according to the specific capacity.

경우에는 문제가 된다. 절연성 자체를 고려하면 막이 치밀할수록 유리하다. 하지만 이온전도성을 고려하면 전해액을 많이 포함할 수 있는 공극이 많은 구조가 바람직하다. 결과적으로 이 두가지를 고려하여 실용 격리막의 구조가 결정된다. 분리막에 요구되는 특성으로 는 다음과 같다.

- 1) 전해액 침투도
- 2) 기공률
- 3) 기공크기
- 4) 막 두께
- 5) 화학조성
- 6) 열적 안정성
- 7) 기계적 강도

전해질은 양극과 음극 간에 Li^+ ion을 전달하는 매체의 역할을 담당하고 있다. 즉, 양극의 환원반응과 음극의 산화반응이 화학적 조화를 이루도록 물질 이동이 일어나는 매체이다. 리튬 이온 전지의 특징은 전지 전압이 3~4V로 높다는 것이다. 이것은 유기용매를 이용함으로써 가능하게 해준다. 수용액계 전지에서는 물의 분해전압이 1.23V이므로 최고 전압은 1.23V가 된다. 그러나 금속 리튬을 부극으로 하여 5V에서도 분해되지 않는 유기용매를 이용하면, 3~4V의 전지가 가능하게 된다. 고전압에서 분해되지 않는 유기용매와 전해질의 연구가 리튬 이온 전지 개발의 중요한 위치를 차지하는 이유로 아직 개척되어야 할 부분이다. 리튬전지용 전해액의 이온전도도는 수용액에 비하여 현저히 낮아서 이온전도도가 약 0.01 S/cm 정도로

연축전지와 알칼리망간용 전해액에 1/10에서 수 십분의 1로 매우 낮다. 이 때문에 대전류 방전시에는 용액으로부터 리튬이온의 공급이 늦어져 전압강하(IR drop)가 발생한다. 이 전압강하를 방지하기 위해 jelly roll형으로 전지를 만들기도 하며, 전해질 첨가제를 통하여 현상을 방지하려는 연구가 진행되고 있다.

2.2. 리튬이차전지용 양극소재

현재 상용화되어 있는 리튬이차전지용 양극소재는 크게 층상구조 및 스피넬 구조를 갖는 리튬전이금속산화물과 올리빈 구조를 갖는 리튬전이금속인산화물로 구분할 수 있다. 그림 4에 다양한 양극소재의 방전 거동을 비교하여 나타내었다. 층상구조를 갖는 양극소재는 $150 \sim 190 \text{ mAhg}^{-1}$ 수준의 방전용량을 가지며, 평균 방전 전압은 $3.6 \sim 3.7 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) 수준을 보여주고 있다. [14-16] 반면 올리빈 구조의 LiFePO_4 양극소재는 3.4 V (vs. Li/Li^+)의 평균 방전전압에 160 mAhg^{-1} 수준의 용량을 발현함을 알 수 있다. 이와 같이 양극소재를 이루는 물질의 조성 및 구조에 의해 이론용량 및 사용 용도에 따른 가용용량이 정해지게 된다.

2.2.1. LiCoO_2 양극소재

리튬 LiCoO_2 는 코발트와 산소로 형성되는 기본 골격의 층간에 리튬이 배위하는 리튬의 층간화합물(intercalation compound)로서 충·방전에 의해서 리튬이 이동하게 된다. LiCoO_2 는 처음부터 Li^+ 이온을 함유한 화합물이고, 이 리튬이온이 충·방전에 관여하는 전하전

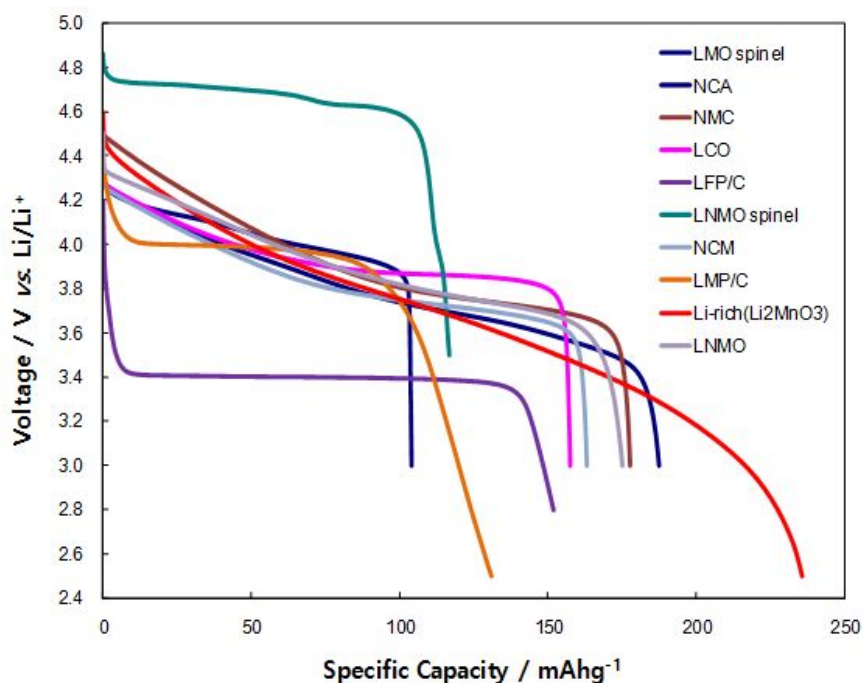


Fig. 4. Discharge voltage profiles of various cathode materials; LMO spinel=LiMn₂O₄, NCA=LiNiCoAlO₂, NMC=LiNiCoMnO₂, LCO=LiCoO₂, LFP/C=LiFePO₄/C, LNMO spinel=LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, NCM=LiNiCoMnO₂(Ni rich), LMP=LiMnPO₄/C, Li-rich=Li₂MnO₃-LiNiCoMnO₂, LNMO=LiNiMnO₂.

달 매체가 되는 것이 특징이다. LiCoO_2 의 방전전위도 리튬의 전위에 대해서 4V 가까이 되고 전위가 높기 때문에 고 에너지 밀도가 가능하다. LiCoO_2 는 Co염과 Li염을 혼합하여 고온에서 소성하여 얻는다. 코발트의 3가가 안전한 산화상태이기 때문에 비교적 쉽게 합성된다. 리튬을 deintercalation하면 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 부근에서 마름모면체정에서 단사정이 된다. 이 부근에서 리튬에 대한 전극전위가 4.2 V를 초과하기 때문에 실제로는 이 조정부근까지만 충·방전에 사용된다. [17]

LiCoO_2 는 정방정계 조밀구조(ccp)로서, 공극에 산소가 있는 a- NaFeO_2 구조인데, 리튬이 전량 제거되면 육방정계 조밀구조(hcp)의 CoO_2 로 전이한다. [18, 19] 이 두 극단사이 조성에서는 정방 조밀층진(ccp)구조의 다양한 왜곡현상이 일어난다. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 는 spinel 구조이지만 준안정상이며, 충·방전 중에 정상적으로는 생성되지 않는다. 그러나 최근 정밀한 TEM분석에 의하면 LiCoO_2 를 깊이 충·방전을 시키는 경우 전극표면에 단일 spinel 상이 관찰되었다. [20]

LiCoO_2 가 리튬전지에 있어서 양극물질의 대부분을 차지하고 있지만 Co의 높은 가격과 환경문제 등에 컴퓨터, 휴대폰, 카메라 등과 같은 작은 전자기기에는 사용이 가능하지만 전기자동차 등과 같은 고용량일 경우 LiCoO_2 를 대체할 양극의 개발이 필요하다. [21, 22] 특허에 의하면 a- NaFeO_2 의 구조를 갖는 LiCoO_2 외에 같은 구조의 층간 전이금속산화물(V, Ni)에 대해서도 언급하고 있으며, 전이금속산화물의 조합($\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 등)도 거론되고 있다. 또 다른 특허에 의하면 a- NaFeO_2 의 구조를 갖는 리튬 대신 다른 알칼리금속화합물(A_xMO_2 , $x < 1$, $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)에 의한 전극 삽입반응을 응용한 전극 재료에 대해서도 언급하고 있다.

2.2.2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재

LiCoO_2 의 높은 가격, 낮은 열안정성 해결을 위해 동일한 층상구조를 가지며, Co 자리에 Ni, Co, Mn이 동시에 점유하는 고용상의 LiNiCoMnO_2 양극소재에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 이 중에서 2001년 Ohzuku 그룹에 의해 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재가 제안되었다. Ni^{3+} 상의 불안정성으로 인해 LiNiO_2 양극소재의 개발에 어려움을 해결하고자, Ni와 Mn을 같은 비율로 조성을 설계함으로써 Ni는 100 % 3가 상태가 아닌 2가 상태로 존재하게 되었다. [23, 24] Mn 이온은 이론적으로 4가 상태로 존재함으로써 충방전 과정에서 산화환원반응에 참여하지 않음으로써 매우 우수한 구조적 안정성을 확보할 수 있게 되었다. 층상구조의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재에서 니켈은 Ni^{2+} 에서 Ni^{4+} 까지 반응에 참여하고, Co는 기존 Co^{3+} 에서 Co^{4+} 까지 참여하며, Mn은 4가 상태를 유지하게 된다.

구조적 안정성이 뛰어나 매우 우수한 수명특성 발현이 가능하나, 가용 용량이 낮은 문제가 있으며, 이러한 경우 니켈 함량을 증가시키면 그림 5에 도시한 바와 같이 용량은 증가하나, 수명특성이 상대적으로 저하되는 특성을 갖는다.

이로 인해 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 매우 뛰어난 구조적 안정성을 바탕으로 자동차용 이차전지의 양극소재로 채택되어 현재 하이브리드 전기자동차에 주력 소재로 사용되고 있으나, 최근에는 가용 용량이 상대적으로 낮아, 낮은 수명특성의 한계에도 불구하고, 니켈 함량을 증가시켜 고용량화하면서, 수명특성을 추가적으로 확보하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

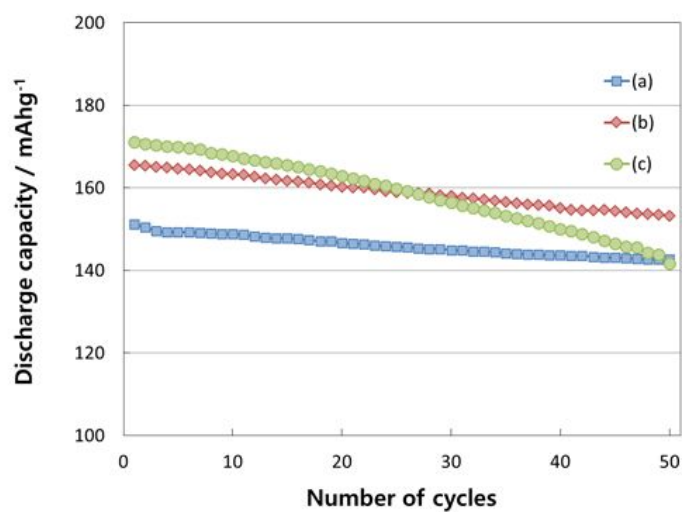


Fig. 5. Cycle performance of various layered cathode materials;
 (a) $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$, (b) $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$, (c)
 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

2.2.3. LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} \geq 50 \%$) 양극소재

LiCoO_2 의 단점을 보완하기 위해 개발된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 우수한 제반 특성으로 인해 효과적으로 자동차용 이차전지 등에 채택되었지만, 보다 높은 용량이 필요한 시장의 요구가 증가하고 있어, 이에 대한 신규 고용량 소재에 대한 연구가 활발히 진행되었다. Ni, Co, Mn의 3종의 금속원소의 조성에 따라 사용 가능한 가역 용량의 차이가 발생하며, 특히 Ni 함량이 증가함에 따라 고용량화가 가능하다고 알려져 있다. 이로 인해 Ni 이온이 항상 2가로 존재하는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재가 아니라, 2가와 3가상이 혼재하는 형태의 LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} \geq 50 \%$) 양극소재가 제품화되었다. LG화학에서 최초로 제품화하여 자사 제품에 적용한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 양극소재는 용량이 160 mAhg^{-1} 수준으로 증가시킨 제품이다. 상기 제품의 성공에 맞물려 보다 높은 용량 구현을 위해 니켈 함량을 꾸준히 증가시켜 왔으며, 최근에는 니켈 함량을 80 % 수준까지 늘려 190 mAhg^{-1} 이상의 용량 구현이 가능한 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 양극소재까지 일부 출시되고 있다. [25, 26]

LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} \geq 50 \%$) 양극소재는 니켈 함량이 증가함에 따라 Ni^{3+} 가 증가하며, 이는 Ni 이온과 Li 이온 간의 양이온 혼합에 의한 구조적 무질서도가 급격히 증가한다고 알려져 있다. 이러한 구조적 불안정성은 합성시의 반응완결도가 떨어져서, 미반응물 또는 반응불순물로 Li_2CO_3 가 잔존하게 되는데, 이로 인해 전지 사용 중에, 특히 고온에서의 전해액과의 부반응에 의한 가스발생이 빈번하게 발생하는 문제가 있다. [27-30] 따라서 최근에는 잔존하는 리튬종을 세척을 통해 제거하거나, 반응완결도를 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

2.2.4. LiMn_2O_4 스핀넬 양극소재

LiMn_2O_4 스핀넬 양극소재는 CCP 산소격자에서 Li 이온이 사면체의 8d 자리에 위치하고, Mn 이온은 팔면체의 16c 자리에 위치하고 있는데, 3차원상의 안정한 구조에서 리튬이온이 삽입, 탈리되는 형태이다. 스핀넬 구조의 특성상 매우 안정적인 구조를 가지고 있고, 출력특성이 매우 우수하여, 현재 전기자동차용 양극소재 중의 하나로 채택되어 사용되고 있다. [31-33]

양극소재에 사용되는 전이금속 중으로 상대적으로 저렴한 Mn을 사용하기 때문에 가격이 싸고, 친환경적이나, 고온에서의 심각한 용량 저하현상이 단점으로 지적되고 있다. 이러한 성능 열화의 원인은 Mn의 Jahn-Teller distortion, 전해액과의 부반응에 의한 Mn 이온의 용출 등으로 알려져 있으며, 이중에서 전해액 내에서 리튬염의 가수분해에 의해 생성되는 HF와 같은 산성물질이 Mn^{3+} 이온의 disproportionation 반응에 의해 Mn^{2+} 와 Mn^{4+} 로 진행되어, Mn 이온이 용출되는 것이 가장 주된 원인으로 알려져 있다. [34-37]

이렇게 발생한 전해액 내의 Mn 이온은 음극 표면에 금속상태로 전착됨으로써 음극 전극에서의 리튬이온의 탈삽입 거동을 방해하는 저항요소로 작용하게 되어, 전지의 과전압이 크게 증가하는 성능 열화의 원인이 된다. 따라서 제품화를 위해서 LiMn_2O_4 스핀넬 양극소재의 Mn의 산화수를 가능한 높게 이중원소를 치환하여 유지함으로써 Mn의 Jahn-Teller distortion 문제를 해결하고, 양극소재의 비표면적을 최소화하여 전해액과의 부반응에 의한 Mn 이온의 용출을 억제시키는 기술이 적용되었다. [38-42]

현재는 Al, Mg, Li 등의 금속이온을 치환하여 구조적 안정성을 도

모하고, 제조공정상에 분무건조법(spray-drying)을 적용하여 구형의 양극소재를 제조하여 비표면적을 최소화시킨 제품이 출시되고 있다.

2.2.5. LiFePO_4 올리빈 양극소재

올리빈 구조를 갖는 LiFePO_4 양극소재는 Texas Austine 대학의 Goodenough 교수에 의해 발표된 이후, 미국의 벤처기업인 A123systems에서 본 소재를 적용한 전동공구용 리튬이차전지를 상용화하였다. LiFePO_4 양극소재는 가장 풍부한 금속중의 하나인 Fe를 원료로 사용하기 때문에 층상계 양극소재 대비 저가이며, 환경친화적인 소재이다. [43] $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 간의 산화환원반응이 진행되며, 기존 층상계의 산소결합보다 강한 인산(P-O) 공유결합에 의해 매우 안정적인 구조를 가지고 있다. 다만 리튬의 탈삽입 반응이 일반 층상계 양극소재의 3.6~3.8 V (vs. Li/Li^+)에 비해 낮은 3.4 ~ 3.5 V (vs. Li/Li^+)에서 일어나기 때문에, 상대적으로 낮은 에너지밀도의 한계가 있다. 또한 강한 인산 공유결합이라는 구조적 특성으로 인해 전기전도도가 매우 낮은 단점이 있다. 따라서 상용화된 LiFePO_4 양극소재는 입자크기를 수십 ~ 수백 nm 급으로 줄이고, 카본이 표면에 코팅된 형태로 제조함으로써 낮은 전기전도도 문제를 성공적으로 해결하였으며, 높은 에너지밀도가 필요하지 않은 응용분야에 성공적으로 적용되고 있다. 또한 낮은 전압 문제 해결을 위해서는 Fe를 Mn이나 Ni 등으로 치환한 형태의 고전압 올리빈계 소재 개발이 일본과 유럽 등을 중심으로 연구개발이 진행되고 있다. [44, 45]

3. 실험 방법

3.1. 양극소재의 제조

3.1.1. 양극소재용 전구체 제조의 배경

리튬이차전지 양극소재 중에서 1세대 양극소재에 해당하는 LiCoO_2 양극소재는 전통적으로 Co_3O_4 와 Li_2CO_3 간의 물리적 혼합물을 고상법으로 열처리하여 제조하였으나, 고가의 Co를 대체하기 위해 개발된 LiNiCoMnO_2 양극소재는 보다 복잡한 제조공정이 필요하게 되었다. 층상구조 내의 Co 위치에 Ni, Co, Mn을 균일하게 분포시키기 위해서는 일반적으로 사용하는 물리적 건식혼합방법으로는 한계점이 노출되었으며, 이의 해결을 위한 새로운 액상법의 제조방식이 요구되었다. 이를 위해 니켈-수소전지에서 Co-doped Ni(OH)_2 제조에 사용되었던 액상침전법 (precipitation method)을 발전시켜 Ni, Co, Mn 금속이온을 동시에 침전시켜 전구체를 얻는 공침법 (co-precipitation method)을 적용하게 되었다. [46, 47]

성능 구현이 가능한 전구체 확보를 위해서는 3종의 금속이 복합수산화물의 형태로 제조되는 균일한 침전이 필요하다. Ni, Co, Mn 금속이온의 침전반응과 관련된 Pourbaix diagram을 그림 5에 도시하였다. 3종의 금속이온이 동시에 침전될 수 있는 pH, 금속염 농도, 착화제 종류 제어를 통한 전구체 제조가 필요하다. 연구에 사용된 공침반응기 및 공침반응 모식도를 그림 6에 나타내었다.

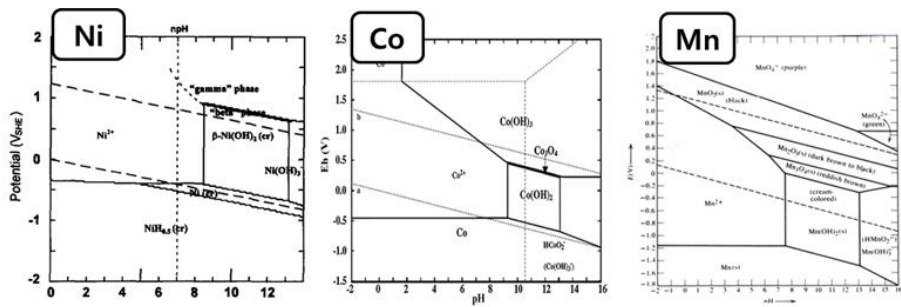


Fig. 6. Pourbaix diagrams of Nickel, Cobalt, Manganese ion for co-precipitation.

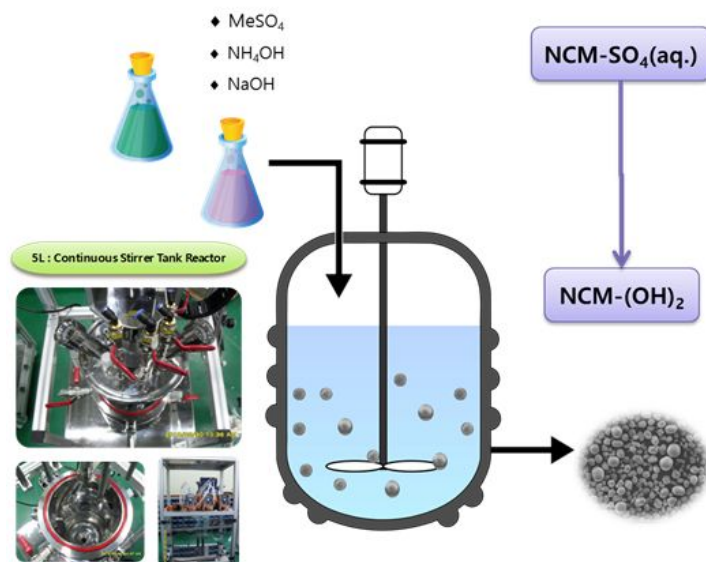


Fig. 7. Schematic diagrams and equipment of co-precipitation.

3.1.2. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 제조

앞에서 언급한 공침법을 통해 구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물을 다음과 같이 제조하였다. 5L 급의 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)상에서 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 1 : 1 : 1의 몰비로 혼합한 1.5 M의 복합전이금속황산수용액에 1.5 M의 NaOH와 1.5 M의 NH_4OH 를 투입하였다. 반응기 내의 pH는 11.0을 유지시켜, 구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물을 제조하였다. 이때의 반응기 온도는 50 °C로 유지하였으며, N_2 를 반응기에 투입하여, 제조된 전구체가 산화되지 않도록 하였다. [48-54]

이렇게 제조된 슬러리 상의 전구체를 초순수에 세척 후 감압여과 장치를 거쳐 고체상으로 얻은 후 100 °C에서 10시간 이상 건조하여 구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물 전구체를 확보하였다. 완전 건조된 전구체와 Li_2CO_3 를 $\text{Li/Metal} = 1.05$ 의 몰비가 되도록 건식 혼합한 후 950 ~ 1000 °C, 10 ~ 15시간, 공기분위기에서 열처리하여 최종 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재를 제조하였다.

Ti가 치환된 양극소재 제조를 위해서는 전구체 제조단계에서 복합전이금속황산수용액을 준비하는 과정상에 평균 50nm 크기의 TiO_2 입자를 수용액에 분산시켜, 공침과정에서 제조되는 구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물에 TiO_2 나노입자가 포함될 수 있게 제조하였으며, 제조 후 조성분석을 통해 포함된 Ti 함량을 확인하였다.

3.1.3. $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재의 제조

구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물 전구체 제조 시와 동일한 장

비를 사용하여 제조하였다. 5L 급의 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)상에서 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 70 : 15 : 15의 몰비로 혼합한 1.5 M의 복합전이금속황산수용액에 1.5 M의 NaOH와 1.5 M의 NH_4OH 를 투입하였다. 반응기내의 pH는 11.5을 유지시켜, 구형의 $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 수산화물을 제조하였다. 이때의 반응기 온도는 50 °C로 유지하였으며, N_2 를 반응기에 투입하여, 제조된 전구체가 산화되지 않도록 하였다.

이렇게 제조된 슬러리 상의 전구체를 초순수에 세척 후 감압여과 장치를 거쳐 고체상으로 얻은 후 100 °C에서 10시간 이상 건조하여 구형의 $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 수산화물 전구체를 확보하였다. 완전 건조된 전구체와 Li_2CO_3 를 $\text{Li/Metal} = 1.05$ 의 몰비가 되도록 건식 혼합한 후 850 °C, 10시간, 공기분위기에서 열처리하여 최종 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재를 제조하였다.

Ti가 치환된 양극소재 제조를 위해서는 전구체 제조단계에서 복합전이금속황산수용액을 준비하는 과정상에 평균 50nm 크기의 TiO_2 입자를 수용액에 분산시켜, 공침과정에서 제조되는 구형의 $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 수산화물에 TiO_2 나노입자가 포함될 수 있게 제조하였다.

3.1.4. $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재의 제조

구형의 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 수산화물 전구체 제조 시와 동일한 장비를 사용하여 제조하였다. 5L 급의 반응기(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)상에서 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 80 : 10 : 10의 몰비로 혼합한 1.5 M의 복합전이금속황산수용액에 1.5

M의 NaOH와 1.5 M의 NH_4OH 를 투입하였다. 반응기내의 pH는 11.3을 유지시켜, 구형의 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 수산화물을 제조하였다. 이때의 반응기 온도는 50 °C로 유지하였으며, N_2 를 반응기에 투입하여, 제조된 전구체가 산화되지 않도록 하였다.

이렇게 제조된 슬러리 상의 전구체를 초순수에 세척 후 감압여과 장치를 거쳐 고체상으로 얻은 후 100 °C에서 10시간 이상 건조하여 구형의 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 수산화물 전구체를 확보하였다. 완전 건조된 전구체와 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Li/Metal} = 1.02$ 의 몰비가 되도록 건식 혼합한 후 800 °C, 24시간, 산소분위기에서 열처리하여 최종 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재를 제조하였다.

Ti가 치환된 양극소재 제조를 위해서는 전구체 제조단계에서 복합 전이금속황산수용액을 준비하는 과정상에 평균 50nm 크기의 TiO_2 입자를 수용액에 분산시켜, 공침과정에서 제조되는 구형의 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 수산화물에 TiO_2 나노입자가 포함될 수 있게 제조하였다. 앞서 언급한 3가지 조성의 양극소재 제조조건을 그림 8에 도시하여 비교하였다.

3.2. 양극소재의 구조적 특성 분석

3.2.1. 양극물질의 일반 물성 분석

양극소재의 입자 크기와 입자 크기의 분포는 입도분석기 (particle size analyzer, Microtrac S3500)을 이용, 탭밀도는 탭밀도 측정기 (Quantachrome instrument, Autotap)를 사용하여 측정하였다. 입자 표면과 입자 단면의 형상은 주사전자현미경 (field emission scanning

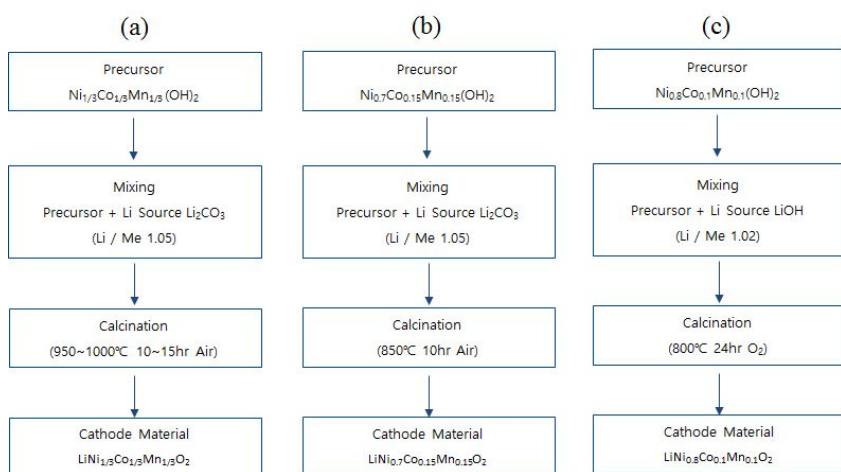


Fig. 8. Synthesis scheme of cathode materials ; (a) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,
(b) $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, (c) $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

electron microscope, FE-SEM, JEOL JSM-7000F)과 집속광 전자주사현미경 (focused ion beam combined with a scanning electron microscopy, FIB-ESEM, FEI Quanta 3D)을 이용하여 측정하였다.

양극소재의 입자 단면은 입자단면제조기 (cross-section polisher, JEOL SM-09010)를 이용하여 제조하였으며, FE-SEM을 이용하여 입자의 단면 형상을 측정하였다. 양극소재 내부 및 표면의 미세구조는 spherical aberration correction (Cs)이 부착된 고분해능 투과전자현미경 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM, JEOL JEM-2100F)을 이용하여 가속전압 200 kV에서 측정하였으며, 입자 내부의 Fluorine 등의 분포를 확인하여 위하여 FIB로 단면 시편을 준비하여 HR-TEM에 부착된 energy dispersive spectroscopy (EDS, Oxford Inca)를 이용하여 측정하였다. 양극소재의 구조는 전자총이 Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)인 X-선 회절 분석기 (X-ray diffraction, XRD, Pananalytical Empyrean)를 사용하여 측정하였다.

3.2.2. 양극소재의 입자강도 분석

양극소재의 입자강도 분석은 입자강도측정기 (Particle Compression Tester, PCT, Mitsubishi)를 사용하여 측정하였다. 입자강도 측정은 그림 9에 도시한 바와 같이 입자 하나하나를 지름 50 μm 의 구형 압자를 이용하여 수직방향으로 힘을 인가하여 측정하며, 입자 하나가 파괴될때까지 압축된 변위는 구형 압자의 변위로부터 계산되어 진다. 일반적인 구형 입자의 파괴 전후는 추가로 장착된 광학현미경을 이용하여 그림 9의 (b), (c)와 같이 확인할 수 있다. 측정에 사용한 양극소재 입자는 100 $^{\circ}\text{C}$ 드라이오븐에서 10시간 이상 건조 후 사용하

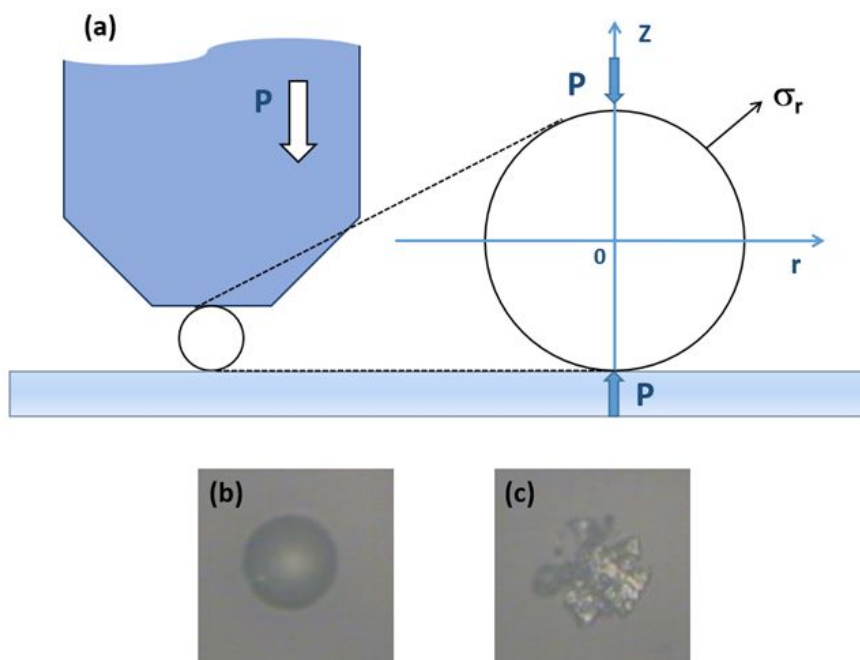


Fig. 9. Schematic illustration for particle hardness measurement (a), and optical microscopic images of a particle before test (b) and after rupture (c).

였다. 충방전 테스트 이후의 입자강도 분석은 셀 해체 후 회수된 전극을 dimethylcarbonate 용매를 이용하여 세척한 후 이중에서 양극소재만을 분리하여 시편을 준비하였으며, 최종 준비된 양극소재 분말은 동일한 방식으로 충분히 건조하여 입자강도를 측정하였다.

3.3. 전지의 제작

3.3.1. 양극 전극의 제작

양극소재를 양극활물질로 하여 양극 전극을 제작하였다. 도전재로는 Super-P를, 바인더로는 poly(vinylidenedifluoride)를 사용하였으며 양극활물질과 도전재, 바인더의 비율은 94 : 3 : 3의 중량비로 혼합하였다. 이 혼합물에 일정량의 N-methyl pyrrolidone를 추가하면서 rpm 1000의 속도로 믹서에서 교반하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 doctor blade를 이용하여 두께가 15 μm 인 알루미늄 포일에 코팅하였다. 코팅된 양극 전극의 양은 알루미늄 포일을 제외한 무게가 1 cm^2 당 15 mg이 되도록 하였다. 코팅된 전극은 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 10 시간 동안 건조하여 N-methyl pyrrolidone을 제거한 뒤 2.6 ~ 3.9 gcm^{-3} 의 전극밀도가 되도록 롤프레스를 이용하여 전극을 압착하였다. 전극에 잔존하는 N-methyl pyrrolidone을 제거하여 위하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조하여 사용하였다.

3.3.2. 반전지(Half cell)의 제작

전기화학 특성 평가를 위한 반전지는 코인 전지 형태로 제작하였

다. 상대 전극으로 리튬 포일을 사용하였으며, 분리막으로는 16 μm 두께의 polyethylene을 사용하였다. 전해질로는 ethylene carbonate(EC)와 ethylmethyl carbonate(EMC)가 1 : 2의 부피비로 혼합된 용매에 1.0 M 농도의 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)가 용질로, 1 wt%의 vinylene carbonate (VC)가 첨가제로 녹아있는 것을 사용하였다. 반쪽 전지는 이슬점 온도가 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 유지되는 드라이 룸에서 제작하였다.

3.3.3. 완전지(Full cell)의 제작

양극소재의 장기 수명 평가를 위해 완전지를 제작하였다. 양극 전극은 반전지의 제작에 사용된 양극 전극을 사용하였으며 전극 크기는 가로 28 mm, 세로 38 mm로 하였다. 음극 물질로는 천연흑연 개질계를 사용하였으며 음극 전극은 천연흑연개질계, 바인더의 비율을 96 : 4로 혼합하여 homogenizer를 이용하여 슬러리를 제작하였다. 음극 전극의 집전체로는 두께가 12 μm 인 구리 포일을 사용하였으며 전극 크기는 가로 30 mm, 세로 40 mm로 하였다. 이 때 음극과 양극의 단위 면적당 용량비는 1.2 : 1의 비율로 하였다. 완전지의 구성은 음극과 양극 전극을 각각 1 장씩 사용하였으며, 분리막은 16 μm 두께의 polyethylene을 사용하였다. 전해질로는 ethylene carbonate(EC)와 ethylmethyl carbonate(EMC)가 1 : 2의 부피비로 혼합된 용매에 1.0 M 농도의 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)가 용질로, 1 wt%의 vinylene carbonate (VC)가 첨가제로 녹아있는 것을 사용하였다. 음극과 양극의 리드 탭은 각각 니켈과 알루미늄을 사용하였으며 외장재로는 140 μm 두께의 파우치를 사용하였다.

3.4. 전기화학 특성 분석

3.4.1. 충·방전 실험

제작된 반전지를 사용하여 양극소재의 충·방전 실험을 실시하였다. 양극소재의 경우 충·방전 실험은 활물질 무게에 대해서 0.1 C의 전류 값으로 충전 중지전압까지, 예를 들어 4.3 V (vs. Li/Li⁺)까지 정전류 (constant current, CC)로 충전한 다음, 전압을 유지하면서 0.005 C의 전류 값에서 충전이 종료되는 정전압 (constant voltage, CV) 충전을 실시하였다. 방전은 0.1 C의 전류 값으로 3.0 V (vs. Li/Li⁺)에서 종료되는 정전류 방전을 실시하였다. 이 때 1.0 C 값을 양극소재의 종류에 따라 150 ~ 200 mA g⁻¹으로 가정하여 위의 방법으로 충·방전 실험을 수행한 뒤 각 양극소재의 0.1 C 에서의 방전용량 값을 구하였다. 양극소재의 율별 방전 실험은 위의 조건으로 충·방전을 3회 실시(활성화, formation)한 뒤 충전 조건은 위의 조건과 동일하게 실시한 뒤, 방전 시 전류 값을 각각 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C로 달리하여 수행하였다.

3.4.2. 수명특성 평가

양극소재의 수명 실험은 위의 조건으로 활성화 과정을 수행한 뒤 실시하였으며, 충·방전의 전류 값만 0.5 C 또는 1.0 C로 수행하였으며 나머지 조건을 동일하게 하여 50회 이상 수명 실험을 실시하였으며, 모든 충·방전 실험은 Maccor사의 Series 4000을 이용하여 측정하였다.

양극소재의 장기 수명 평가는 제작된 완전지를 사용하여 평가하였다. 충전 조건은 양극활물질의 무게에 대해서 0.2 C의 전류 속도로 4.2 V까지 정전류/정전압(0.02C) 충전한 다음 0.05 C의 전류 값에서 종료되는 정전압 충전을 실시하였다. 방전은 0.2 C의 전류 속도로 2.5 V까지 정전류 방전을 실시하였다. 이 과정을 3 회 실시한 뒤 0.5 C의 전류 속도로 4.2 V까지 정전류 충전과 2.5 V까지 정전류 방전을 200 회 실시하여 수명 특성을 측정하였다.

3.4.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 실험

양극소재를 활물질로 하여 비커형의 3전극 반쪽 전지를 제작하여 EIS 실험을 수행하였다. 상대 전극과 기준 전극으로는 리튬 포일을 사용하였으며, 나머지 제작 조건은 위의 충·방전 실험의 조건과 동일하게 하였다. 임피던스측정기는 Solartron을 이용하였으며, 4.3 V (vs. Li/Li^+)까지 정전류로 충전한 이후, 해당 전위에서 ± 5 mV 교류전원 및 $10^5 \sim 0.1$ Hz 주파수 범위에서 측정하였다.

3.5. 양극소재의 열적 특성 분석

3.5.1. 충전 전극의 시차주사열량측정법(DSC) 실험

양극소재를 활물질로 하여 비이커형 2전극 반쪽 전지를 제작하여 4.3, 4.4, 4.5 V (vs. Li/Li^+)의 전압까지 0.1 C의 전류 값으로 정전류 충전 한 뒤 해당 전위에서 0.005 C의 전류 값에서 종료되는 조건으로 정전압 충전을 하여 충전된 양극 전극을 준비하였다. 이후 수분

함량이 10 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스에서 반쪽 전지를 해체하였다. 해체된 전지에서 양극 전극을 분리한 뒤 양극 집전체로 사용된 알루미늄 포일에서 양극활물질과 바인더를 긁어 내었다. 긁어낸 양극활물질과 바인더를 100 °C 에서 1시간 이상 건조한 후, 충방전 테스트에 사용했던 리튬염을 포함하는 동일 전해액을 7 μ l 를 추가하여, 무게를 정량한 내압용 DSC 팬에 옮긴 다음 공기와 접촉하지 않도록 밀봉하였다. 이 팬의 무게를 정량하여 팬 내부의 양극활물질과 바인더의 무게를 측정하였다.

충전된 양극활물질의 열적 특성은 시차주사열량분석기 (differential scanning calorimeter, DSC, Mettler Toledo STAR^c system)을 사용하여 측정하였다. 25 °C 에서부터 5 ° min⁻¹의 속도로 온도를 올리면서 400 °C 까지 측정하였다.

3.5.2. 충전 전극의 가스발생 압력 측정 실험

양극소재를 활물질로 하여 비이커형 2전극 반쪽 전지를 제작하여 4.3 V (vs. Li/Li⁺)의 전압까지 0.1 C의 전류 값으로 정전류 충전 한 뒤 해당 전위에서 0.005 C의 전류 값에서 종료되는 조건으로 정전압 충전을 하여 충전된 양극 음극을 준비하였다. 이후 수분 함량이 10 ppm 이하로 유지되는 글로브 박스에서 반쪽 전지를 해체하였다. 해체된 전지에서 양극 전극을 분리한 뒤 양극 집전체로 사용된 알루미늄 포일에서 양극활물질과 바인더를 긁어내었다. 긁어낸 양극활물질과 바인더를 100 °C 에서 1시간 이상 건조한 후, 충방전 테스트에 사용했던 동일 전해액을 10 μ l 를 추가하여, 그림 10에서 나타난 바와 같이 압력셀에 장착한 후 공기와 접촉하지 않도록 밀봉하였다.

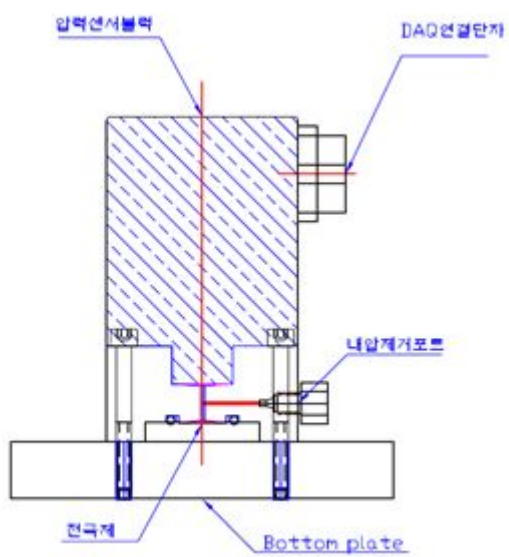


Fig. 10. Drawing of pressure-detection cells and its image.

충전된 양극활물질의 고온에서의 전해액과 반응에 의한 가스발생, 이러한 결과로 나타나는 압력의 변화를 가스발생 압력측정기기를 이용하여 측정하였다. 준비된 압력셀을 90 ℃로 유지된 오븐에 장착한 후 시간에 따른 압력변화를 24시간 동안 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

<니켈 함량 33% 소재의 입자강도에 따른 전지특성>

4.1. 열처리 조건에 따른 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 특성

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 LiCoO_2 양극소재의 상용화 이후로 두 번째로 상용화된 대표적인 층상계 양극소재로서 상대적으로 고가인 코발트를 대체하기 위해 개발되었다. 전이금속 층에 기존 코발트 단일이온에서 니켈, 코발트, 망간이온이 공존함으로써 우수한 열적안정성을 가지고 있다고 알려져 있고, 이로 인해 하이브리드전기자동차(Hybrid Electric Vehicle; HEV)용 대용량 리튬이차전지의 양극소재로 채택되었다.

무계당, 부피당 에너지밀도가 향상된 리튬이차전지를 위해서 보다 큰 비용량 및 높은 전압 구현이 가능하면서도 고밀도, 고합제 전극이 구현되는 양극소재 개발이 활발히 진행 중이다. 특히 부피당 에너지밀도 향상을 위해서는 고밀도, 고합제밀도 구현이 필요하며, 이는 전극 제조단계에서 기존보다 높은 압착률을 요구하고 있다.

본 연구에서는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 제조에 있어 최종 열처리 온도 및 당해 온도에서의 유지시간에 따라 양극소재의 물성 및 전기화학적 특성이 어떻게 변화하는지를 검토함으로써 보다 리튬이차전지 적용에 유리한 양극소재를 개발하고자 하였다. 특히 열처리 조건에 따른 입자강도의 변화가 고합제 전극을 구현하였을 경우의 전기화학적 성능에 어떠한 영향을 미치는 지를 중점적으로 규명하고자 한다.

4.1.1. 양극소재의 기본 물성 및 입자강도 특성

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재에서는 니켈, 코발트, 망간이온이 코발트 이온을 대체하기 때문에 3종 금속이온간의 균일성이 양극소재의 특성 발현에 매우 중요한 요소가 된다. 따라서 이러한 균일성 확보가 용이한 공침법을 이용하여 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 전구체(전이금속복합수산화물)를 제조하였다. 50 °C의 5 L급 연속식 공침반응기에 각 금속황산염을 동일몰비로 한 1.5 M 농도의 복합금속황산수용액, 수산화기 공급원으로서 수산화나트륨과 착화제로서 암모니아수를 동시에 공급하여 침전시킨다. 이때 침전반응을 균일하게 유지하기 위해서 pH가 11.0으로 유지될 수 있도록 제어한다. 이렇게 제조한 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 전구체의 반응시간(공침반응기에서의 체류시간)에 따른 입자 형상 거동을 그림 11에 나타내었다.

반응시간 초기에는 침상 내지는 판상의 미세입자들이 생성되었으며, 30 시간 이상 반응이 진행됨에 따라 생성된 판상 입자간의 응집이 진행되어 그림 11의 (a)와 같이 구형 전구체의 형상을 띠게 된다. 그러나 확대한 이미지를 확인해보면 반응시간이 55 시간까지 지속된 경우에도 판상 일차입자 사이에 빈공간이 확인되며, 이로부터 제조된 전구체의 치밀도는 상대적으로 낮은 것으로 판단되었다. 반응시간이 70 시간 지속된 전구체는 그 이전시간까지 채취된 전구체와는 다르게 매우 치밀한 형상을 띠고 있으며, 특히 구형화도도 가장 우수한 것으로 확인되었다.

이렇게 제조한 10 μm 급 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 전구체와 Li_2CO_3 을 리튬원으로 하여 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 의 비를 1.05로 하여 공기분위기에서 최종 열처리온도를 950~1,000 °C로 하고, 해당 온도에서 유지시간은

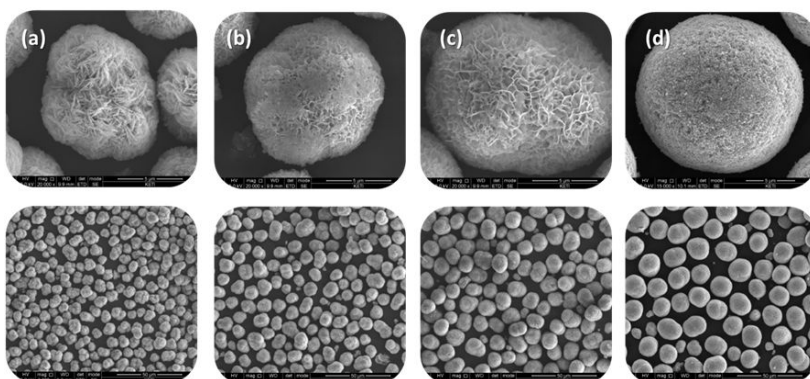


Fig. 11. SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursors according to reaction time; (a) 32h, (b) 46h, (c) 55h, (d) 70h.

10~15 시간으로 제조하였다. 최종 열처리 온도 및 해당 온도 유지시간에 따라 총 4개의 샘플을 제조하고 이를 (#최종온도-유지시간)와 같이 명기하였다.

Table 1에 제조된 4종의 양극소재 샘플에 대한 합성조건 및 입도 분포, 탭밀도, 입자강도 측정결과를 나타내었다. 입자크기는 D50 기준으로 9 ~ 10 μm 로 측정되었으며, 탭밀도는 2.4 ~ 2.6 gcm^{-3} 으로 측정되었다. Table에서 알 수 있듯이 상기의 제조조건에서는 입도 분포 및 탭밀도 등 기본 물성은 거의 동일한 수준으로 측정되었으나, 다만 입자강도 특성에서는 열처리 조건에 따라 108 MPa에서 최대 142 MPa까지 30% 이상 차이를 보임을 확인하였다.

제조된 양극소재의 입자형상을 주사전자현미경으로 분석하여 그림 12에 나타내었다. 모두 일정 수준의 입도분포를 갖는 구형으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

입자강도의 측정과 관련된 이론은 다음과 같다. Timoshenko와 Goodier 등은 처음 disc 형태의 입자에 대한 입자강도의 이론적 기초를 구축하였으며, 이후 Frocht 등이 이러한 입자에 대한 3개의 일반 방정식을 다음과 같이 도출하였다. [55]

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \frac{P}{\pi D^2} \left\{ \frac{4R^2}{\rho^2} \left[-\frac{3r^2 R}{\rho^3} + \frac{(1-2\mu)\rho}{\rho+R} \right] - 2 \left[(1-2\mu) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}+1} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \right] \right\} \\ \sigma_\theta &= \frac{P}{\pi D^2} \left\{ \frac{4R^2(1-2\mu)}{\rho^2} \left[\frac{R}{\rho} - \frac{\rho}{\rho+R} \right] - 2 \left[(1-2\mu) \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}+1} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \right] \right\} \\ \sigma_{z,0} &= -\frac{P}{\pi D^2} \left[\frac{12R^5}{\rho^5} - \frac{3\sqrt{2}}{2} \right]\end{aligned}$$

Sample ID		#950-10	#950-15	#1000-10	#1000-15
Synthesis condition	Temperature / °C	950	950	1000	1000
	Soaking time / h	10	15	10	15
Particle size Distribution / mm	D05	5.50	5.50	6.00	6.00
	D50	9.17	9.24	9.97	9.71
	D95	15.93	16.28	16.71	16.19
Tap density / gcm ⁻³		2.47	2.41	2.52	2.56
Particle hardness / MPa		108.0	107.5	118.5	142.1

Table 1. The powder properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ samples prepared at different conditions.

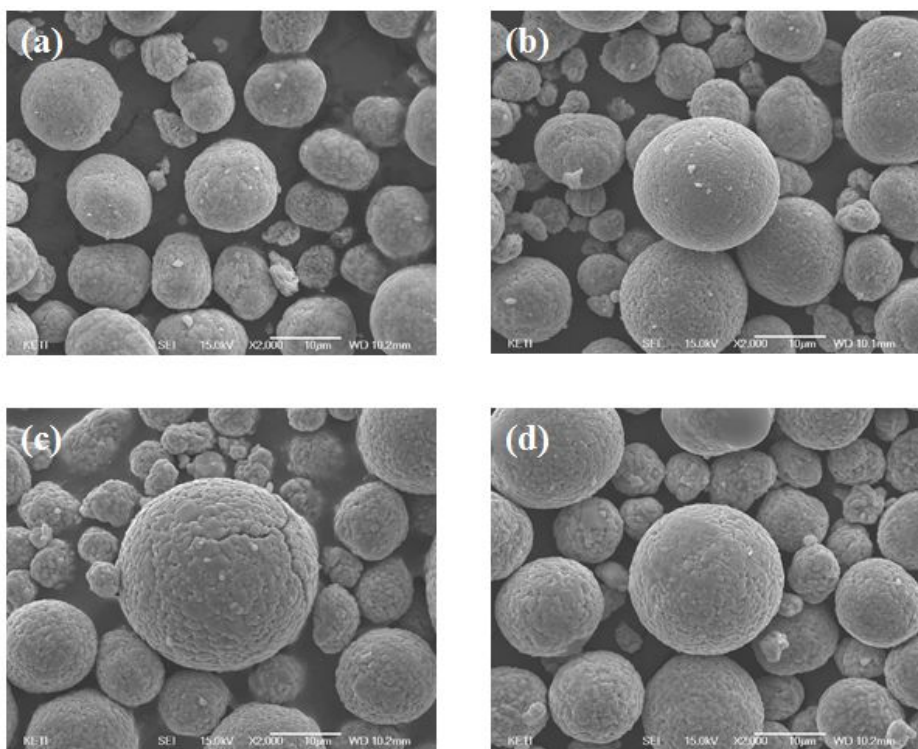


Fig. 12. FE-SEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders that were prepared at different conditions: (a); 950 °C for 10 h, (b); 950 °C for 15 h, (c); 1000 °C for 10 h, and (d); 1000 °C for 15 h.

또한 구형 입자인 경우, Hiramustu와 Oka 등은 3개의 직교좌표의 일반방정식을 극좌표로 변환하여 다음의 방정식을 도출하였다.

$$\sigma_{r,0} = \sigma_{\theta,0} = \frac{P}{\pi D^2} \left(\frac{3}{\sqrt{2}} + (1-2\mu) \frac{2}{\sqrt{2}+1} \right)$$

$$\sigma_{z,0} = -\frac{P}{\pi D^2} \left(12 - \frac{3\sqrt{2}}{2} \right)$$

여기서 일반 산화물계 구형 입자의 경우에는 실험적으로 도출된 수치와 Poisson's ratio를 적용하면 최종 다음과 같은 식이 도출된다.

$$\sigma_t = \frac{2.8P}{\pi D^2}$$

여기서 P는 입자가 파괴될 때까지 인가한 힘이고, D는 입자의 지름이며, 2.8의 상수는 Poisson's ratio 값으로부터 계산해서 얻어지는 상수이다. [56, 57]

양극소재의 종류에 따라 입자강도가 어떻게 차이가 나는지에 대한 이해를 명확히 하고자 상용화된 3종의 양극소재의 입자강도를 측정하여 이를 그림 13에 도시하였다. 일반적으로 양극소재는 수직방향으로 힘이 가해짐에 따라 일정 수준 압축하여 대응하다가 임계점에 다다르게 되면 입자의 파괴거동이 발생하게 된다.

그림 13의 (a)의 경우에는 LiCoO_2 양극소재의 입자강도 측정 결과를 도시한 것으로 대부분이 판상의 일차입자로 이루어져 있기 때문에 926 MPa의 매우 강한 입자강도를 가지고 있다. 이에 비해 (b)의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 경우에는 앞서 전구체 및 양극소재 제



Fig. 13. Particle rupture phenomena observed with some positive electrode materials for lithium-ion batteries: (a); 10 μm LiCoO_2 , (b) 10 μm $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and (c); 10 μm $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. (Dislocation means the compression length until the rupture of particle)

조방법에서 알 수 있듯이 3종의 금속이온간의 균일성을 확보하기 위해 공침법으로 전구체를 제조하기 때문에 일차입자가 뭉쳐진 형태의 2차 구형 양극소재입자가 합성된다. 이러한 경우 입자의 파괴 거동은 1차 입자 자체의 파괴가 아니라 1차 입자간의 응집이 해소되는 거동이기 때문에 LiCoO_2 양극소재의 경우보다 훨씬 낮은 126 MPa의 입자강도를 가짐을 확인할 수가 있었다. 마찬가지로 (c)의 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 양극소재는 입자 형상이 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재와 유사하며, 보다 낮은 온도의 열처리 조건에서 제조되기 때문에 99 MPa 이라는 가장 낮은 입자강도로 측정되었다.

4종의 샘플 모두 10 여회 반복하여 각 개별 입자의 강도를 측정하였으며, 이중에서 대표적으로 #950-10 샘플의 결과를 그림 14에 나타내었다. 그림 14의 (a)는 압자의 변위에 따른 입자 하나에 가해진 힘을 나타낸 것으로 가해지는 힘의 추가 없이 급격한 압자의 변위인 평탄영역이 나타나는 것으로부터 입자가 파괴됨을 알 수 있고, 그 때까지 가해진 힘이 입자의 파괴에 필요한 힘이 된다. 각 입자마다 크기가 다르기 때문에 파괴될 때까지 가해진 힘을 대상 입자의 단면적으로 나누면, 입자의 파괴강도를 얻을 수 있다. (b)와 (c)는 입자강도 테스트 전과 후의 해당입자를 광학현미경 분석을 통해 얻은 이미지이다. 구형의 2차 입자가 1차 입자로 산산이 조각난 것을 확인할 수가 있다.

표 2에는 #950-10 샘플 9개 입자의 입자강도 측정 결과를 나타내었다. 각 입자마다 열처리를 통해 합성된 최종 양극소재가 항상 동일할 수는 없지만 입자강도 단위로 환산하였을 때의 수치가 최소 88.9 MPa에서 최대 138 MPa로 16.5의 표준편차를 갖는 수준의 분포를 이루고 있음을 확인하였다.

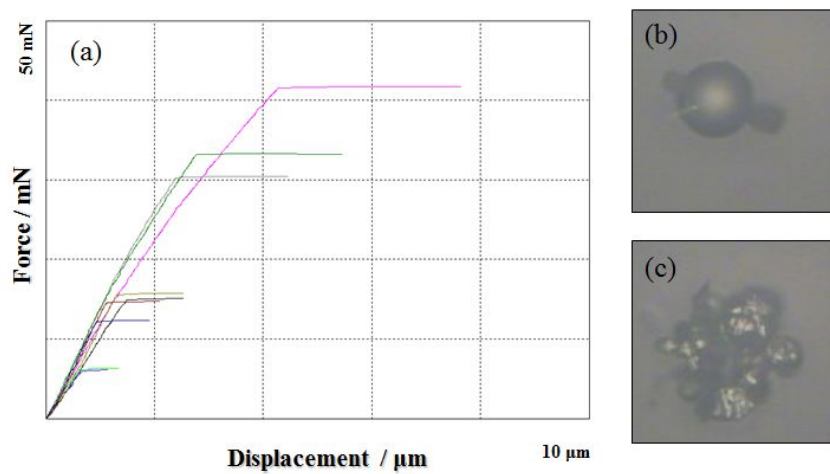


Fig. 14. Particle rupture phenomena observed with $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (#950-10) powders (a), and optical microscopic images of a particle before test (b) and after rupture (c)

	Force / mN	Disp. / μm	Diameter / μm	Particle Hardness / MPa
1	15.059	1.514	10.010	133.944
2	6.243	0.604	7.910	88.932
3	6.014	0.671	7.340	99.488
4	41.725	4.321	18.115	113.327
5	15.690	1.318	11.630	103.386
6	30.435	2.417	16.205	103.296
7	14.658	1.141	9.720	138.280
8	33.312	2.802	17.155	100.886
9	12.248	0.946	10.960	90.880
Ave.	19.487	1.748	12.116	108.047

Table 2. Data sheet of particle hardness test for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (# 950-10).

Table 1에서 4종 샘플에 대한 평균 입자강도를 확인하였듯이, 열처리 조건에 따라 최대 30%의 입자강도의 차이가 발생하였기 때문에 이러한 결과의 원인을 파악하기 위해 입자 내부 형상을 분석하였다. 그림 15는 샘플 4종 중 가장 열처리 조건상 차이가 많은 #950-10과 #1000-15 샘플의 내부 단면 형상을 전자현미경으로 분석한 결과를 도시한 것이다.

입자마다 내부의 기공도는 일정 수준 관찰됨을 알 수 있으며, 특히 중심에 가까울수록 기공도가 커짐을 확인할 수가 있다. 이는 공침반응의 결과물인 전구체로부터 제조된 양극소재에서 일반적으로 나타나는 현상이며, 본 결과에서는 열처리 조건에 따라 입자 내부의 치밀도에서 확연한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

입자입자간의 결합 정도를 나타내는 치밀도는 그림 12의 입자 표면 이미지에서는 정확히 구분되기 어려웠지만, 내부 형상에서는 보다 명확하게 구분됨을 알 수 있고, 이러한 형상의 차이가 입자강도의 차이를 발생시킨다고 할 수 있다. 양극소재의 합성조건 상에서 안정적인 성능이 구현되는 조건 내에서 보다 입자간의 치밀도를 증가시킬 수 있는 열처리 조건(온도 및 유지시간)을 사용함으로써 입자의 강도를 일정 수준 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

4.1.2. 양극소재의 전기화학적 특성

샘플 4종 중 가장 열처리 조건상 차이가 많은 #950-10과 #1000-15 샘플을 각 양극활물질로 하여 전극을 제조하였다. 입자강도의 차이에 의한 현상을 보다 명확히 규명하기 위해서 전극밀도를 3.8 g cm^{-3} 의 조건이 되도록 강한 압착을 진행하였다. 이렇게 제조한 전극으로

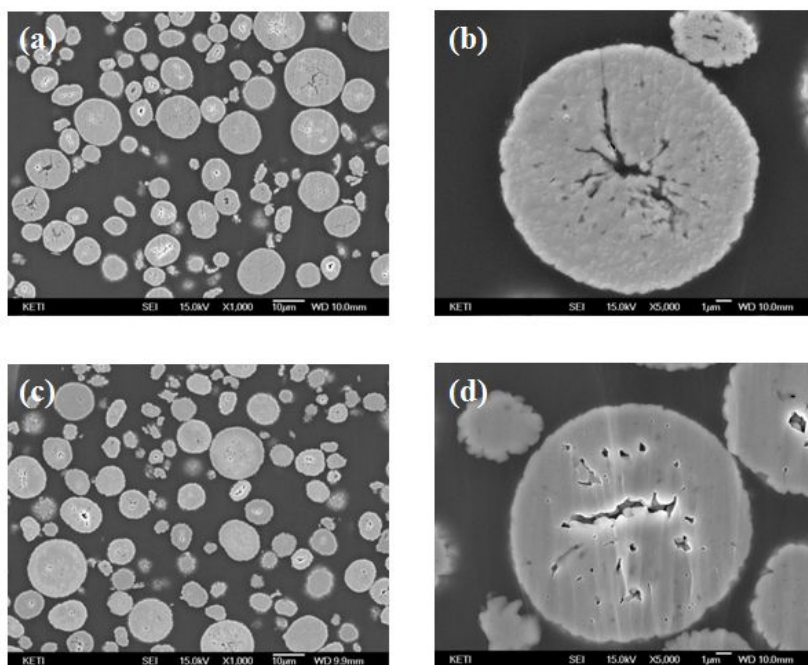


Fig. 15. Cross-sectional images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders that were prepared at different conditions: (a); 950 °C for 10 h (x1000), (b); 950 °C for 10 h (x5000), (c); 1000 °C for 15 h (x1000), and (d); 1000 °C for 15 h (x5000).

부터 코인형태의 반전지를 제작하여 3.0 ~ 4.5 V(vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 60 °C 고온 수명평가를 진행하여, 그 결과를 그림 16에 도시하였다. 첫 사이클에서의 충방전 효율은 #950-10 샘플이 92.9 %, #1000-15 샘플이 94.0 %로 측정되었다. 또한 80회의 지속적인 수명평가 결과 #1000-15 샘플이 보다 작은 분극을 유지하면서 상대적으로 우수한 수명특성을 보여주고 있음을 확인하였다.

첫 사이클에서의 높은 쿨롱효율과 수명에 따른 우수한 수명특성은 #1000-15 샘플이 충방전에 따라 전해액과의 부반응에 의한 표면 SEI 생성이 보다 억제되었기 때문이다. [58, 59] 즉 보다 완화된 합성조건에서 제조한 #950-10 샘플이 전극 제조시의 높은 압착에 의해 입자의 파괴가 상대적으로 많이 발생하고, 이로 인해 양극소재의 보다 많은 면적이 전해액에 노출되었기 때문으로 예상할 수 있다.

그림 17에는 전기화학적 평가에 사용한 3.8 g cm⁻³의 고합제 전극 2종의 단면이미지를 도시하였다. 입자강도가 상대적으로 낮은 #950-10 샘플인 (a) 이미지를 살펴보면, 상당히 매우 많은 수의 입자가 깨져있는 현상을 확인할 수 있으며, 이는 특히 입자크기가 작을수록 그 현상이 두드러짐을 확인할 수가 있었다. 이미지 분석을 통해 전체 이미지 상에서의 입자 중 입자파괴가 발생한 입자의 수를 확인한 결과 약 40 ~ 45 % 수준의 입자에서 파괴거동이 발생한 것으로 분석되었다. 그리고 입자강도가 상대적으로 높은 #1000-15 샘플인 (b) 이미지에서는 동일한 분석 결과 20 ~ 25 % 수준의 입자에서 파괴거동이 발생한 것으로 확인되었으며, 입자크기가 작을수록 깨지는 현상이 심해지는 현상은 동일하였다.

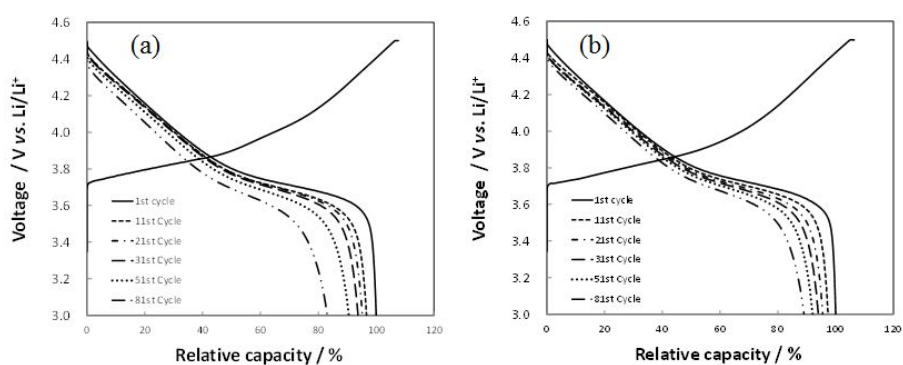


Fig. 16. Galvanostatic discharge voltage profiles obtained from Li/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cell: (a); #950-10 and (b); #1000-15. The electrode density was 3.8 g cm⁻³. Voltage cutoff = 3.0~4.5 V (vs. Li/Li⁺). Current density = 180 mA g⁻¹(1C). Temp. = 60C.

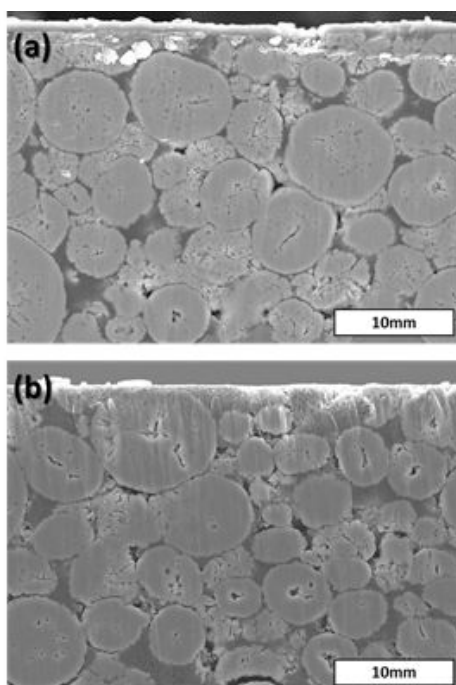


Fig. 17. Cross-sectional images of the composite electrodes prepared from: (a); #950-10 and (b); #1000-15. The electrode density was adjusted to be 3.8 g cm^{-3} by applying pressure in the electrode fabrication step.

4.1.3. 입자강도 특성과 전기화학적 특성의 연관성

전극제조시의 동일한 고압착 조건에서 입자강도가 낮은 양극소재의 파괴정도가 보다 심하게 나타나는 현상, 그리고 동일 양극소재에서도 입자크기가 작은 양극소재 입자가 보다 잘 깨지는 현상으로부터 다음과 같이 입자강도, 입자파괴거동 및 전기화학적 특성간의 연관성을 검토하였다.

입자크기와 입자파괴거동간의 관계 도출을 위해 이론적으로 동일한 내부형태(치밀도, 구형화도)를 갖는 입자는 모두 동일한 입자강도를 가진다고 가정하였다. 다시 말하면 이러한 단순화를 통해 합성조건이 동일한 양극소재는 입자크기에 상관없이 동일한 입자강도를 갖는다고 가정할 수 있다는 것을 뜻한다. 이러한 가정을 기반으로 양극소재 하나의 입자에 파괴될 때까지 인가된 힘 P 는 입자강도 σ_t 가 상수이기 때문에 입자 지름 D 의 제곱에 비례하게 된다.

그림 18, (a)에 #950-10 양극소재의 누적 입도분포를, (b)에 상기의 가정에 따라 인가된 힘 P 를 입자크기 D 의 함수로 도시하였다. 이러한 그래프로부터 일정 인가된 힘 P 상태에서 전체 입자의 몇 %가 파괴가 일어날 것인가를 예측할 수 있게 된다.

그림 19에 4종의 양극소재 샘플에 대한 관계그래프를 한꺼번에 나타내었다. 확대한 이미지 (c)로 부터 #1000-15 양극소재로 제조된 고합제밀도 전극은 $8\ \mu\text{m}$ 이하의 입자가 파괴되는 수준이 전체 입자 중 20 %에 해당한다고 판단할 수 있다. 이 경우 파괴될 때까지 인가한 힘 P 는 그래프 상에서 14 mN이다. 전극 제조과정이 동일하기 때문에 #950-10 양극소재도 동일한 14mN이 가해졌다고 볼 수 있고, 이러한 경우 동일한 방식으로 $9\ \mu\text{m}$ 이하의 입자가 파괴되고, 전체

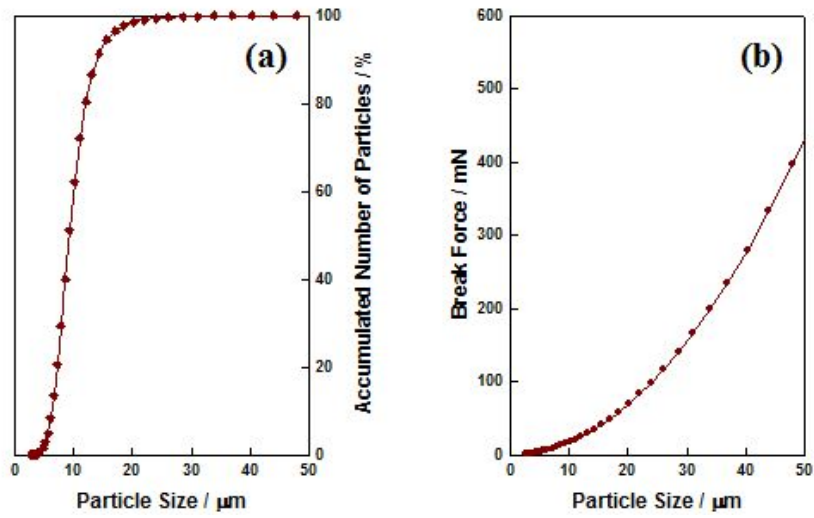


Fig. 18. Relationship between the break force and accumulated number of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (#950-10) particles according to particle size : (a); accumulated particle size distribution and (b); break force according to particle size. For the latter, the same tensile strength (particle hardness) is assumed regardless of particle size.

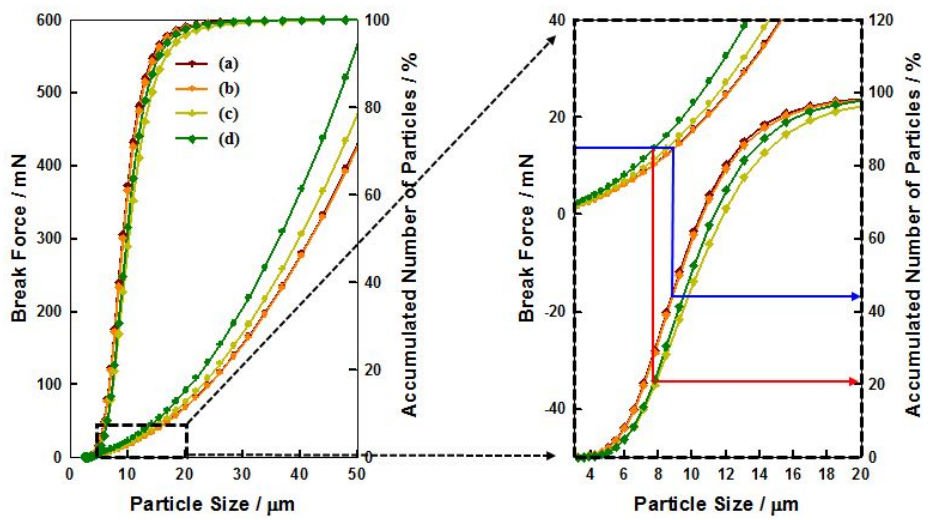


Fig. 19. Relationship between the break force and number of ruptured particles: (a); #950-10, (b); #950-15, (c); #1000-10, and (d); #1000-15. The magnified view is presented at the right panel.

입자의 42 %가 파괴될 것으로 추정할 수가 있다. 입자강도 측정 및 입자파괴거동과 입자크기간의 관계로부터 도출된 입자 파괴 비율에 대한 추정치가 실제 전극 단면 이미지에서 이미지 분석을 통해 도출된 입자 파괴 비율과 상당히 유사함을 확인할 수가 있다. 이로부터 입자강도에 대한 분석이 특히 고합제밀도 전극에서의 입자의 파괴 비율에 대한 예측에 매우 효과적임을 검증하였다.

4.2. Ti 치환에 따른 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 특성

열처리 조건 제어를 통해 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 입자강도를 최대 30% 향상시킬 수가 있었다. 본 절에서는 공정제어 이외에도 이종원소 치환을 통해 입자강도 개선이 가능한지를 확인하고자 하였다. 층상계 양극소재의 구조안정화를 목적으로 다양한 이종원소의 치환기술에 대해 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 4가의 Ti 이온을 치환함으로써 우수한 구조적 안정성을 확보할 수 있다는 연구가 대표적이다. [60-63]

본 연구에서는 나노크기의 TiO_2 가 균일하게 분포된 전이금속복합수산화물 전구체를 사용하여 Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재를 합성하였으며, 이렇게 제조된 양극소재의 Ti 치환에 따른 특성을 비교하였다. 특히 Ti 치환을 통해 입자강도의 개선이 가능한지, 이로부터 전기화학적 성능 향상이 발현될 수 있는지를 연구하였다.

4.2.1. 양극소재의 기본물성 및 입자강도 특성

그림 20에 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Ti}_x(\text{OH})_2$ ($x=0.00, 0.03$) 전구체 및

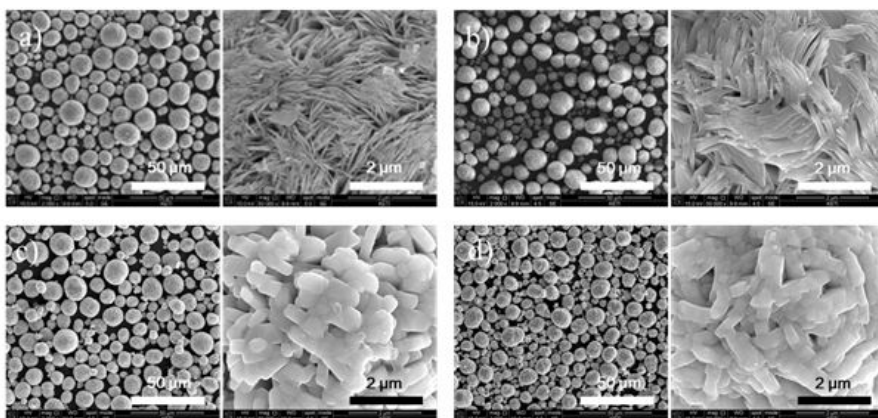


Fig. 20. SEM images of precursors and cathode material; a) bare- $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, b) Ti-doped $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, c) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 양극소재의 전자현미경 이미지를 나타내었다. 전구체상에서는 판상의 1차 입자가 뭉쳐서 구형의 2차 입자를 이루고 있으며, Ti 첨가에 의해서 1차 입자 판상의 두께가 다소 증가한 것을 확인할 수가 있다. 열처리를 통해 제조된 최종 양극소재는 Ti 치환여부와 상관없이 매우 유사한 형상을 띠고 있으며, 평균 2차 입자크기는 $10\ \mu\text{m}$ 수준에 1차 입자크기는 $0.5 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 수준이었다. Ti 이온의 치환이 균일하게 되었는지 확인을 위해 양극소재의 내부 단면의 EDS line mapping 분석을 진행하였다. 그림 21에서 볼 수 있듯이, (b)의 Ti가 치환된 양극소재는 입자 표면 및 내부 중심에 까지 균일하게 Ti가 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

또한 그림 22의 X-선 회절분석 결과와 같이 Ti가 치환됨에 따라 양극소재의 층상구조 상의 격자상수의 변화로 인해 회절피크가 저각으로 이동한 것을 확인하였다. 이는 격자상수 c 값이 커진 것으로 Ti^{4+} 이온의 이온반경이 $0.605\ \text{\AA}$ 으로 Mn^{4+} 이온의 이온반경인 $0.53\ \text{\AA}$ 에 비해 크기 때문이다. [60]

입자강도 측정 결과, bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 평균 $107\ \text{MPa}$, Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 $143\ \text{MPa}$ 의 수치가 측정되었다. 34 %의 입자강도 개선이 가능한 것으로, 열처리 조건 변경을 통해 개선된 수준의 입자강도를 Ti 치환을 통해서도 가능하다는 것이 확인되었다.

4.2.2. 양극소재의 전기화학적 특성

그림 23에 2종의 양극소재 샘플로부터 제조된 반전지의 첫 충방전 결과를 도시하였다. bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 $159\ \text{mAhg}^{-1}$ 의

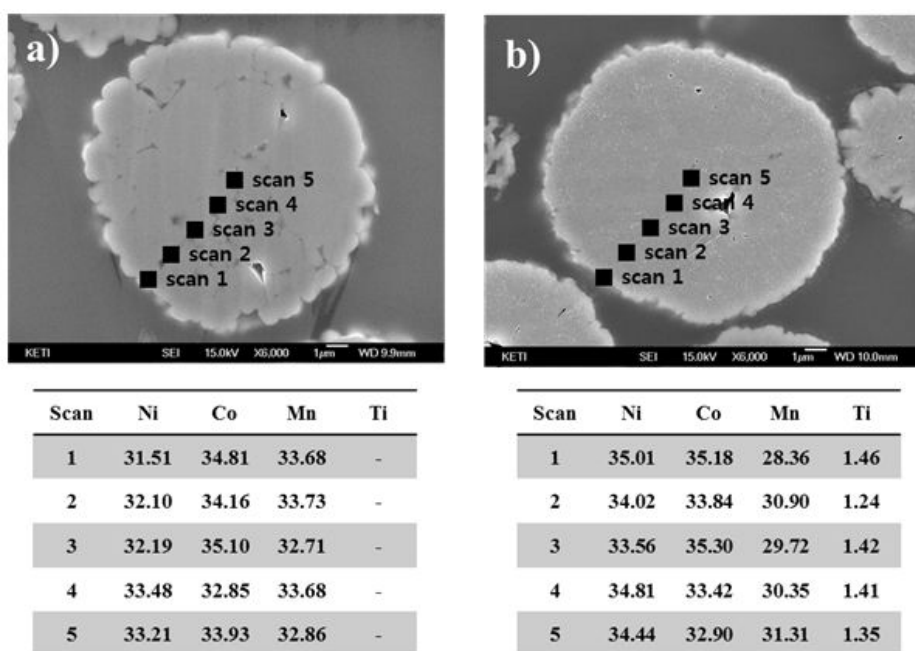


Fig. 21. Cross-sectional images and EDS line mapping of bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ powders (a), and Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ powders (b).

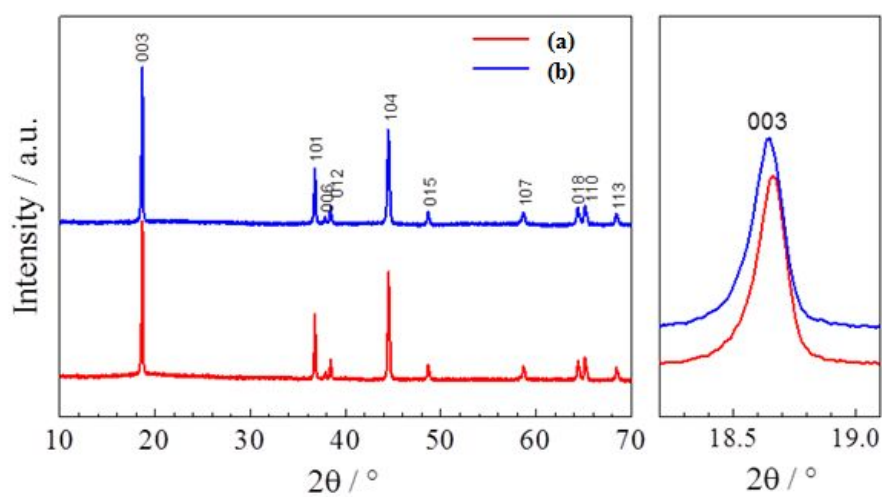


Fig. 22. X-ray diffraction patterns for bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders (b).

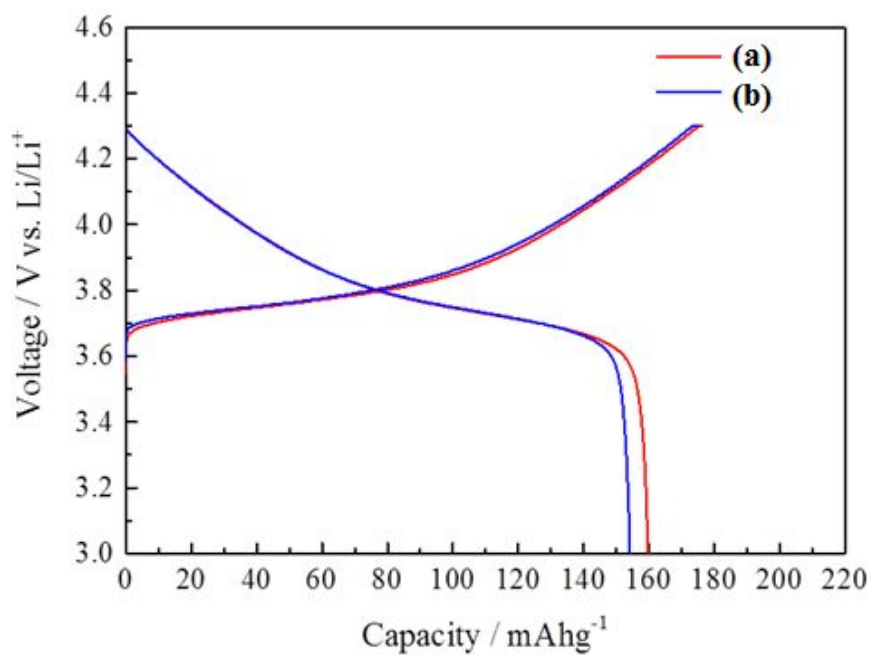


Fig. 23. Initial charge-discharge voltage profiles of bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (a) and Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (b) at 0.1 C.

방전용량이 발현되었으나, Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 153 mAhg^{-1} 의 상대적으로 낮은 용량이 측정되었는데, 이는 Ti 치환에 의해 발생한 낮은 반응속도에 기인하는 것으로 예상되었다. 이를 보다 명확하게 규명하고자 출력특성 평가를 진행하여 그림 24에 나타내었으며, 각 전류속도별 방전 용량은 0.1 C 용량을 100%로 하여 비율로 나타내어, 상대적인 비율을 확인한 결과, bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 5 C에서의 용량이 79.4 %인 반면, Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 5 C에서의 용량이 76.5 %로 보다 낮은 출력특성이 발현되었다.

2종의 양극소재에 대해서 방전지를 제조하여, 충전 중지전압에 따른 상온 수명특성 평가를 진행하여, 그 결과를 그림 25에 비교하여 나타내었다. 충전 중지전압을 4.3, 4.4, 4.5 V (vs. Li/Li^+)로 증가시킬수록 수명특성은 떨어져서, bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 경우에는 50회 사이클 이후에 각각 97.3, 96.4, 92.9 %의 수명유지율을 보이는 반면, Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 각각 97.1, 96.9, 94.9 % 수준의 수명특성이 발현되었다.

일반적인 충방전 테스트 조건에서는 유사한 수명특성이 보이지만, 충전중지전압이 4.5 V (vs. Li/Li^+)로 높아진 실험에서는 수명특성의 개선, 특히 충방전 곡선상의 과전압 거동이 상당 수준 개선되었음을 확인할 수가 있었다. 수명특성에서의 차이를 보다 명확히 하고자 동일한 샘플에 대해서 60 °C 고온 수명특성 평가를 추가적으로 진행하여 그림 26에 나타내었다.

상온 수명특성과 유사하게 충전 중지전압을 4.3, 4.4, 4.5 V (vs. Li/Li^+)로 증가시킬수록 수명특성은 떨어져서, bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 경우에는 50회 사이클 이후에 각각 99.3, 90.1, 78.1 %의

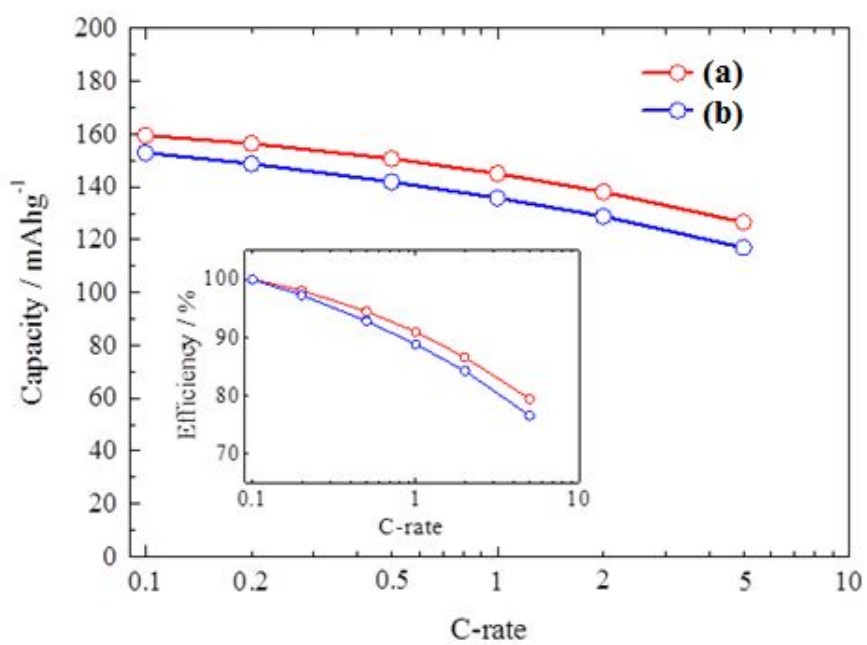


Fig. 24. Rate capabilities of bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (a) and Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (b) at various C-rates (0.1-2 C).

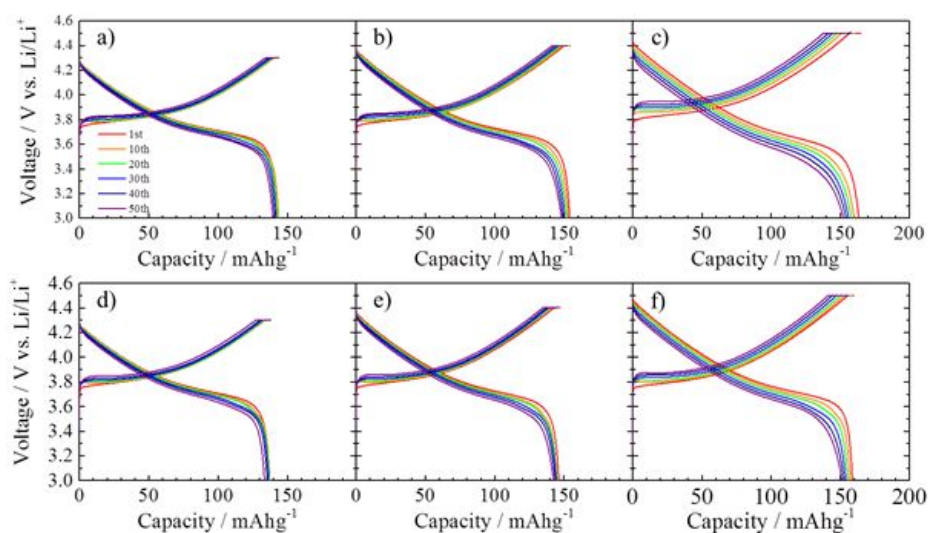


Fig. 25. Cycle performance of cathode materials at 25 $^{\circ}\text{C}$ for various cut-off voltages: a) 4.3, b) 4.4, and c) 4.5 V for bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and d) 4.3, e) 4.4, and f) 4.5 V (vs. Li/Li^+) for Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

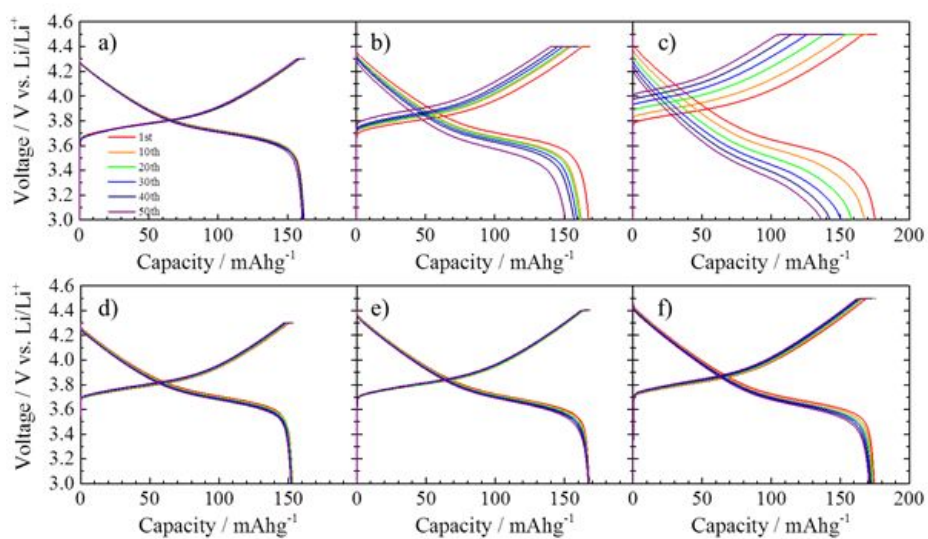


Fig. 26. Cycle performance of cathode materials at 60 °C for various cut-off voltages: a) 4.3, b) 4.4, and c) 4.5 V for bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and d) 4.3, e) 4.4, and f) 4.5 V (vs. Li/Li⁺) for Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

수명유지율을 보이는 반면, Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 각각 99.5, 99.6, 98.1 % 수준의 특히 우수한 수명특성이 발현되었다. bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 고전압, 고온 조건에서 단순한 방전 용량의 저하뿐만이 아니라 과전압이 급격히 증가하면서 가용 에너지의 손실이 심각한 수준으로 발생하였다.

이에 비해 Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 고온 및 고전압 충전 중지조건에서도 이렇게 우수한 수명특성이 발현되는 것으로부터 Ti 치환이 양극소재의 구조적 안정성에 매우 효과적임을 알 수 있다. [61-63]

4.2.3. 입자강도 특성과 전기화학적 특성의 연관성

입자강도의 개선과 전극상에서의 입자파괴 거동에 대한 확인을 위해 앞 절에서 제시한 방식으로 입자강도에 따른 입자파괴율을 예측하였다. 그림 27은 2종의 양극소재에 대해서 입자강도가 상수라고 가정하고, 입자크기에 따른 입자파괴까지 인가된 힘과 입도분포도를 동시에 도시한 것이다. 이로부터 입자파괴를 위해 10 mN의 힘이 인가된 경우 bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 9 μm 이하의 입자에서 파괴가 발생하며 이는 전체 입자의 50 %에 해당한다. 그러나 동일한 힘이 Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재에 가해졌을 경우에는 보다 작은 8 μm 이하의 입자에서 파괴가 발생하며 이는 전체 입자의 18 %에 해당할 것이라고 예상할 수 있다.

이러한 예상치를 확인하기 위해 전극의 합제밀도를 각각 2.6, 3.9 g cm^{-3} 수준으로 제조된 2종의 양극소재 샘플 전극의 단면 전자현미경 측정을 통한 이미지 결과를 그림 28에 나타내었다. 전극의 합제

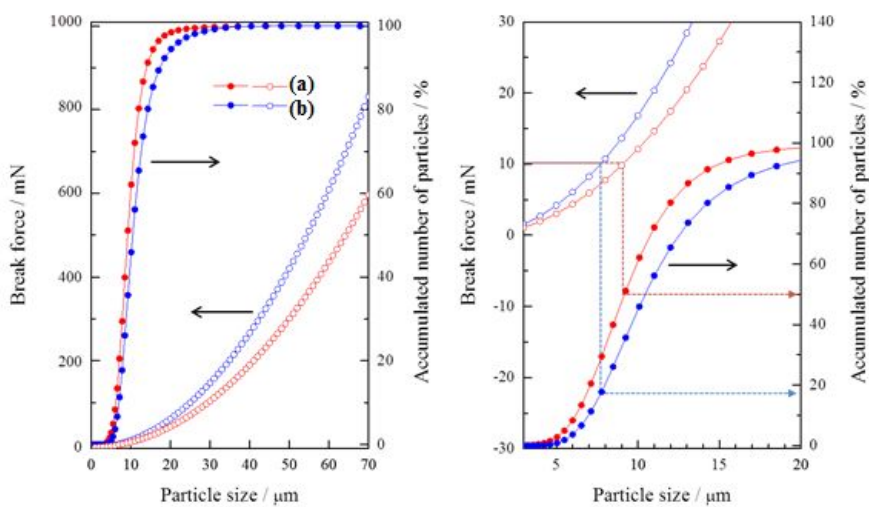


Fig. 27. Relationship between the break force and number of ruptured particles: (a); bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ powders, (b); Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ powders.

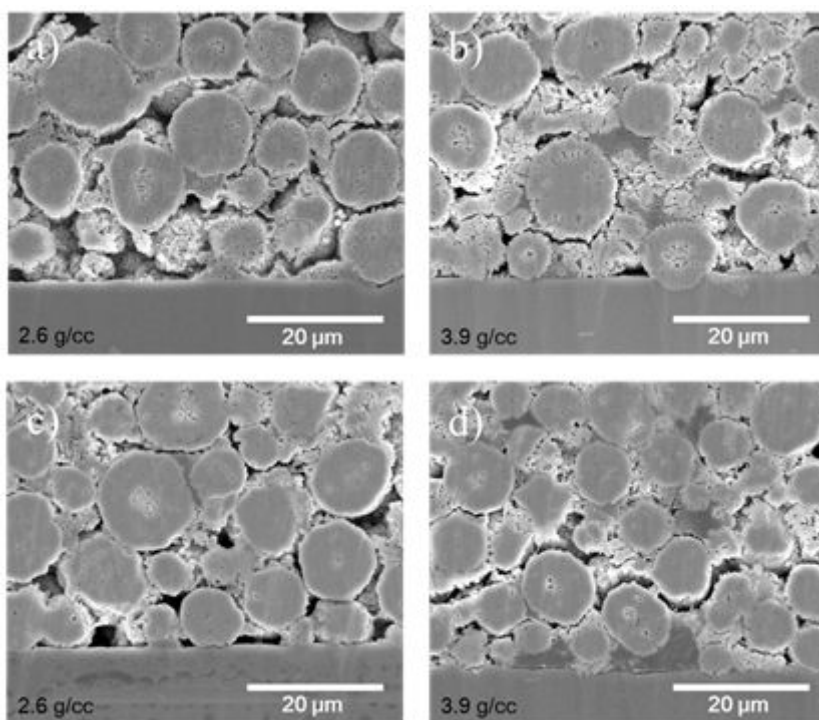


Fig. 28. Cross-sectional SEM images of electrodes with different electrode densities: (a, b) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (c, d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with electrode densities of (a, c) 2.6 g cm^{-3} and (b, d) 3.9 g cm^{-3} .

밀도가 2.6 g cm^{-3} 인 경우 bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 대략 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자에서 파괴가 발생하였으며, Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 거의 입자 파괴가 관찰되지 않았다. 전극의 합제밀도를 3.9 g cm^{-3} 수준으로 강하게 압착한 경우에는 bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 대략 $9 \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자에서 파괴가 발생하였으며, Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 $5 \sim 6 \text{ }\mu\text{m}$ 이하의 입자에서 파괴가 발생하는 것으로 관찰되었다. 이러한 사실로 입자강도로부터 예측한 결과와 입자 단면 이미지 분석을 통한 결과가 상당 부분 일치함을 확인할 수 있었다.

고온, 고전압 테스트 조건에서 매우 우수한 수명특성을 발현한 Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재의 성능 향상 원인을 규명하기 위해 2종의 양극소재 샘플을 가지고, 반전지 평가 초기 및 수명 평가 이후의 전극 단면 형상을 전자현미경으로 관찰하여 그림 29에 나타내었다. bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 고합제밀도 조건에서 충방전 초기부터 입자 파괴현상이 관찰되었으며, 특히 50회 수명평가 이후에는 입자파괴가 발생하지 않은 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 이상의 큰 입자들도 상당 부분 파괴 현상이 발생한 것으로 확인되었다.

이는 지속적인 충방전에 따른 입자의 부피변화로 인해 발생한 것으로, 입자 파괴가 가속됨에 따라 양극소재의 비표면적이 증가하여 전해액과의 부반응에 의한 금속이온 용출, 계면에서의 SEI 생성이 증가할 것으로 판단된다. [58, 59] 이로 인해 양극소재의 수명특성 열화가 보다 급격하게 진행됨을 확인하였다. 그러나 입자강도가 향상된 Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 양극소재는 50회 수명평가가 진행된 이후에도 입자 파괴 현상이 관찰되지 않을 정도로 입자형태가 잘 유지되고 있음이 확인되었고, 이러한 이유로 매우 우수한 수명특성이

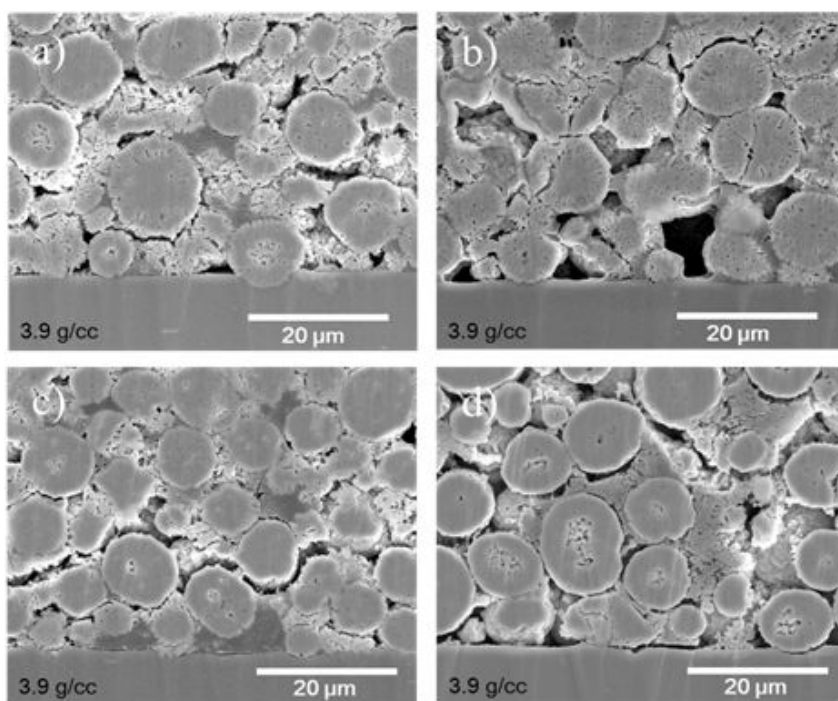


Fig. 29. Cross-sectional SEM images of (a, b) bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and (c, d) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes, (a, c) before and (c, d) after cycling (50th).

발현되었음을 알 수 있었다.

Ti 치환이 양극소재의 구조적 안정성에 기여하여 입자강도의 개선을 가져온다는 사실을 확인하였다. [63] 또한 이러한 구조적 안정성은 양극소재의 열안정성과 밀접한 관계가 있으며, 이러한 관계 확인을 위해 충전된 전극의 DSC 분석을 수행하였다. 충전 중지전압을 4.3, 4.4, 4.5 V (vs. Li/Li^+)로 하여, 셀을 해체한 후, 회수된 충전 전극의 DSC 분석결과를 2종의 양극소재에 대해 그림 30에 나타내었다. 동일한 조건에서 Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재가 bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재에 비해 발열피크 크기 및 발열량이 보다 작게 측정되었다. 4.5 V (vs. Li/Li^+) 조건에서 bare- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 279 °C에서 발열피크가 관찰되며, 전체 발열량은 628 J g^{-1} 로 측정되었다. 동일 조건에서 Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재는 보다 높은 302 °C에서 발열피크가 관찰되며, 전체 발열량은 보다 낮은 595 J g^{-1} 로 측정되었다. 이러한 DSC 분석결과를 통해 Ti 치환이 양극소재의 열안정성 향상에도 기여함을 확인할 수 있는데, 산소와의 결합력이 우수한 Ti 치환을 통해 충전된 전극에서의 양극소재 구조에서의 산소 탈리를 효과적으로 억제할 수 있기 때문으로 알려져 있다. [63-67]

<니켈 함량 70% 이상 소재의 입자 파괴현상 및 이의 개선>

4.3. $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재의 특성

지금까지 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재의 입자강도에 따른 전기화학적 특성을 검토하였으며, Ti 치환을 통한 입자강도의 개선이 수명특

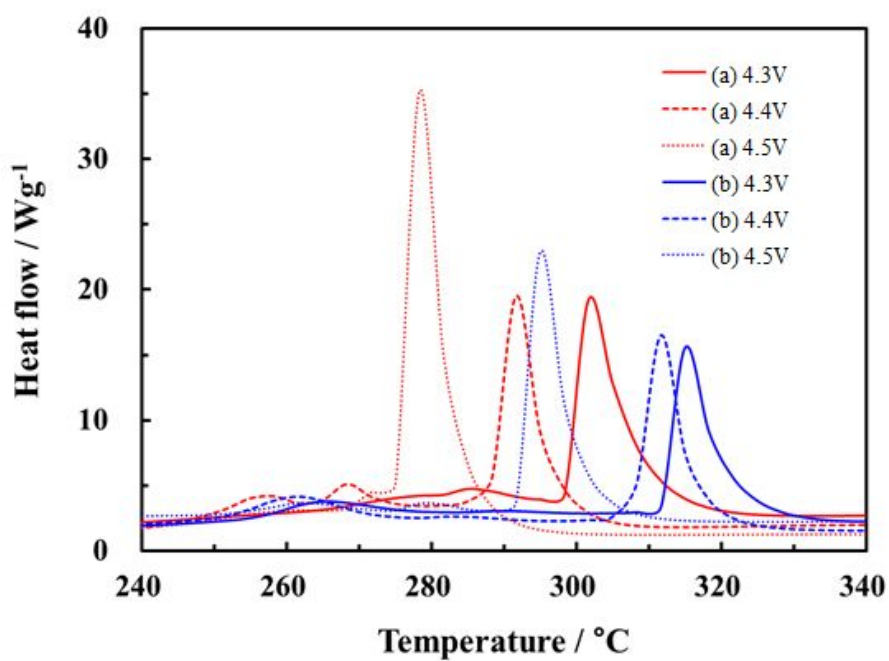


Fig. 30. DSC curves of bare-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (a) and Ti-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (b) electrodes after charging to 4.3, 4.4, and 4.5 V (vs. Li/Li⁺).

성, 특히 고온 및 고전압 조건에서의 수명 개선에 큰 효과가 있다는 사실을 도출하였다. 본 절에서는 이렇게 확보된 입자강도 개선기술이 다른 층상구조의 양극소재, 특히 고용량 구현이 가능하지만 상대적으로 저조한 수명특성을 갖는 LiNiCoMnO_2 ($\text{Ni} \geq 50\%$)에도 확대 적용이 가능한지를 검토하고자 한다. 다시 말해 일명 니켈과량계 양극소재로 불리는 상기의 소재는 니켈이온이 증가할수록 양이온 혼합(cation mixing), 이로 인한 구조적 무질서도가 증가하는 경향이 있다고 알려져 있다. [68-70] Ti 치환을 통해 구조적 안정화도를 향상시킬 수 있는지, 이러한 결과로서 입자강도의 개선이 가능한지를 확인하고자 한다. 이에 180 mAhg^{-1} 이상의 용량 구현이 가능한 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재에 대하여 먼저 연구를 진행하였다.

4.3.1. 양극소재의 기본물성 및 입자강도 특성

$\text{bare-Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Ti-doped Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 전구체로부터 제조된 2종의 양극소재를 그림 31에 나타내었다. 동일한 합성조건에서 제조하였으며, 2차 입자 크기는 bare 소재가 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 수준, Ti 치환 소재가 $5 \sim 7 \mu\text{m}$ 으로 약간 감소하였으며, 1차 입자크기 또한 Ti 치환에 따라 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 수준에서 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 수준으로 낮아졌음을 확인할 수가 있었다. 제조된 2종의 양극소재의 입자강도를 측정한 결과 Ti가 치환됨에 따라 96 MPa에서 124 MPa 수준으로 향상된 것으로 확인되었다.

4.3.2. 양극소재의 수명에 따른 입자파괴거동 분석

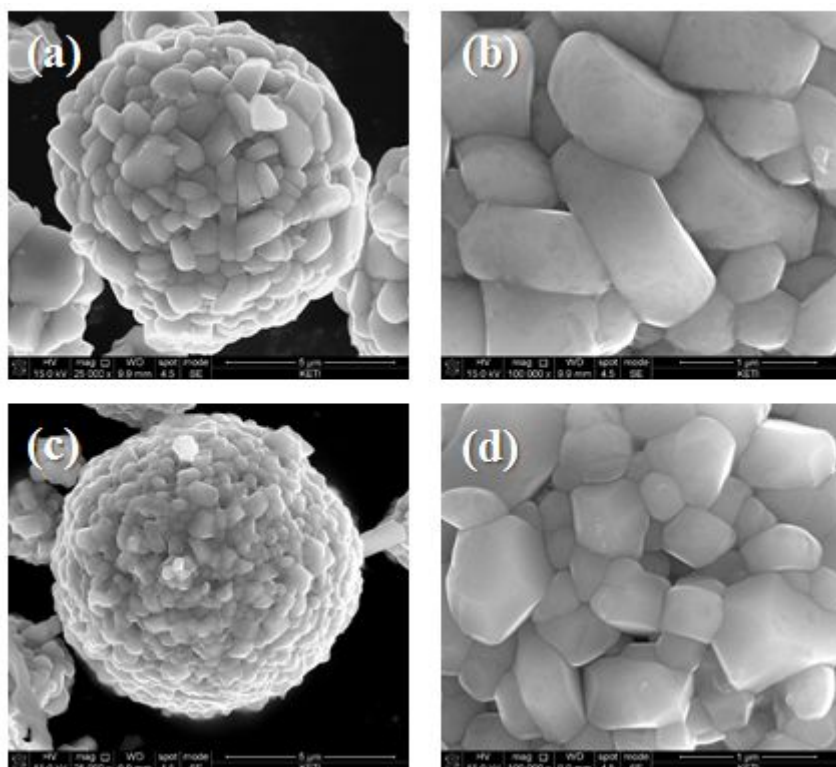


Fig. 31. FE-SEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders (a) x25,000, (b) x100,000 and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders (c) x25,000, (d) x100,000.

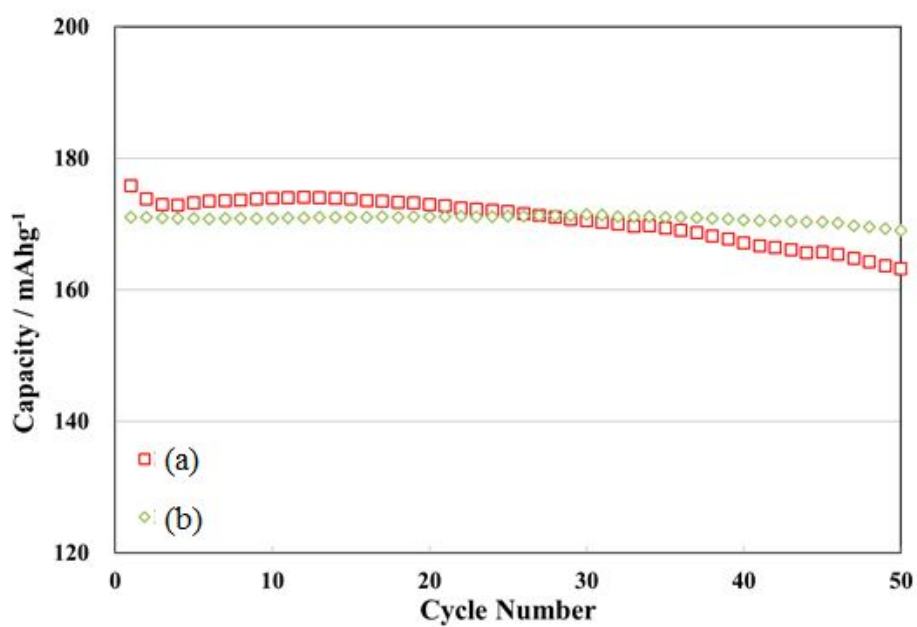


Fig. 32. Cycle performance of bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (b) electrodes at 25 °C.

그림 32에 제조된 2종의 양극소재의 상온 반전지 수명평가 결과를 도시하였다. 초기 방전용량은 175 mAhg^{-1} 에서 170 mAhg^{-1} 수준으로 Ti 치환에 따라 방전용량은 다소 낮아지지만, 수명특성은 92 % 수준에서 98% 이상으로 현저히 개선되는 결과가 도출되었다. 니켈 함량이 증가함에 따른 구조적 안정성의 약화로 인해 bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ 양극소재는 상온에서도 사이클에 따른 수명 감소현상이 두드러지게 관찰되지만, Ti 이온의 치환을 통해 구조적 안정성이 확보되어 상온에서 우수한 수명특성 결과가 도출된 것으로 판단되었다. [61-63]

4.3.3. 입자파괴거동 특성과 전기화학적 특성의 연관성

니켈 함량이 상대적으로 높은 양극소재는 사이클에 따라 지속적인 용량 감소가 관찰된다. 이는 니켈 함량이 높을수록 구조적 안정성 확보가 보다 어렵다는 것을 의미한다. 따라서 니켈 함량이 70 %인 LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ 양극소재는 사이클에 따라 지속적인 용량 감소가 발생하는 것이 구조적 안정성과 어떠한 관련이 있으며, 이는 입자강도 및 입자파괴거동으로 판단할 수 있는지 확인이 필요하였다. 이를 위해 가속조건인 60 °C 온도조건에서 50회 수명평가를 진행하였으며, 각 0, 1, 10, 20, 50회 사이클 이후의 방전 상태의 전극으로부터 수명 평가된 양극소재의 입자강도를 측정하여, 이를 사이클 특성과 함께 각각 그림 33, 34에 도시하였다.

bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ 양극소재는 고온 수명평가 결과, 초기 방전용량이 188 mAhg^{-1} 에서 50회 이후에는 140 mAhg^{-1} 로 74 % 수준으로 급격히 감소하였다. 입자 강도는 초기 96 MPa에서 급격히 감소

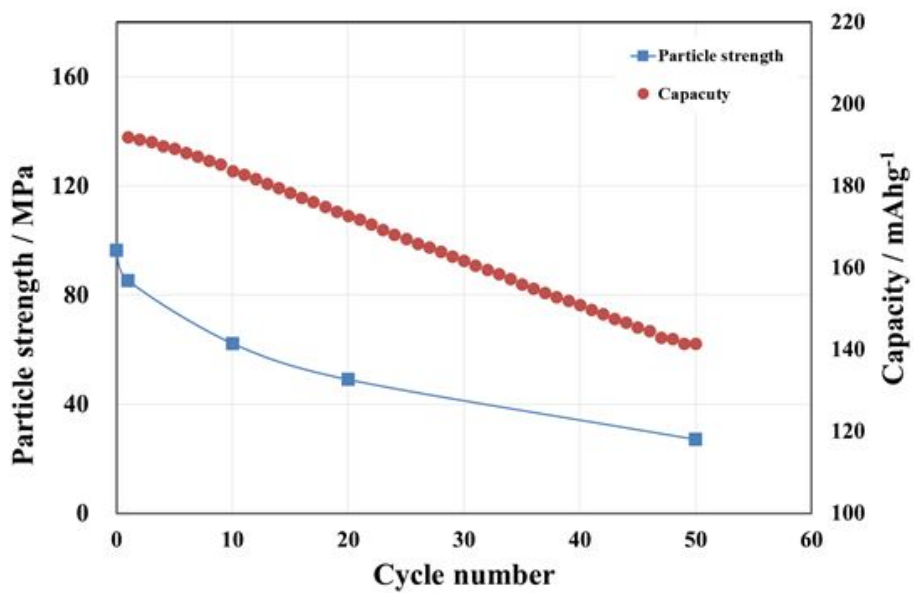


Fig. 33. Cycle performance of bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

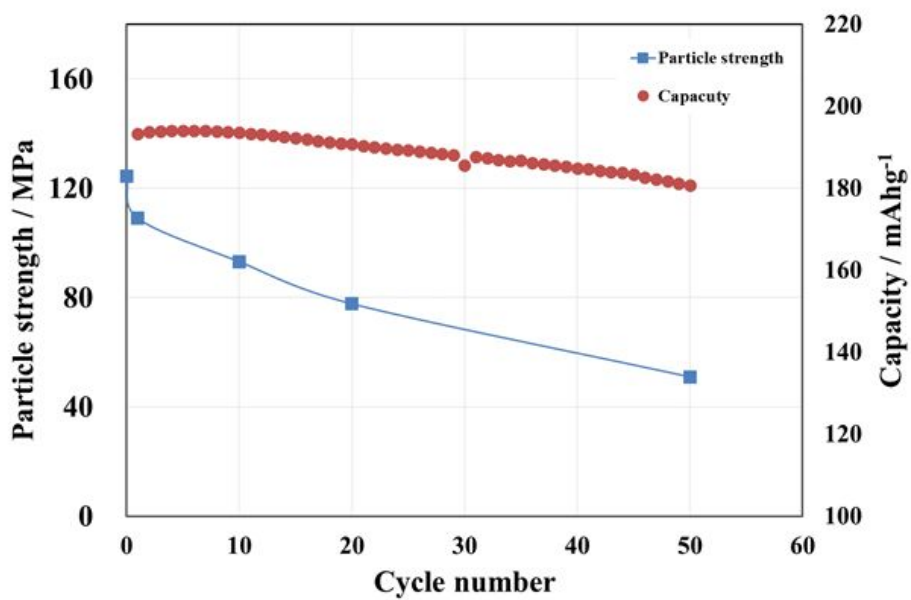


Fig. 34. Cycle performance of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

하여 50회 수명 평가 이후에는 27 MPa로 30 % 이하 수준으로 측정되었다. 고온 수명특성의 열화가 입자강도 열화와 유사한 거동을 보인다는 사실로부터 앞 절에서 제시한 바와 같이 수명에 따른 입자 파괴거동이 발생할 것이며, 이로 인한 부반응의 증가가 예상되었다. 이와는 다르게 Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재는 동일한 테스트 조건에서 초기 방전용량이 187 mAhg^{-1} 에서 50회 수명 평가 이후에 180 mAhg^{-1} 로 95% 이상 유지하고 있음을 확인하였다. 입자강도 또한 초기 124 MPa에서 50회 수명 평가 이후에는 51 MPa 수준을 유지하고 있는 것으로 측정되었으며, 2종의 양극소재에 대해서 사이클에 따른 입자강도의 변화 수치는 표 3에 정리하였다.

고온 수명에 따라 입자 강도의 급격한 변화가 발생된다는 결과로부터, 입자 내부 형상도 어떠한 변화가 일어났는지 비교하기 위해 2종의 양극소재의 수명에 따른 입자 내부 변화를 분석하여 각각 그림 35,36에 도시하였다. 그림 35는 bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재의 고온 수명 평가에 따른 입자의 내부 형상 변화 추이를 사이클에 따라 나타낸 것이다. 사이클 초기에는 1차 입자간 계면이 거의 확인되지 않는 수준에서 변화하여, 50회 이후는 1차 입자간 계면에서의 균열이 수십 nm 수준으로 매우 심각하게 진행된다는 것을 확인하였다. 그러나 그림 36의 Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재는 충방전 지속시 부피변화에 따른 1차 입자간의 균열이 bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재 대비 현저히 감소되어 50회 이후 미세하게 관찰되는 것을 확인할 수가 있다. 결국 동일한 테스트 조건에서 Ti 치환이 입자강도 개선에 효과가 있고, 지속적인 부피변화에 의한 입자 파괴 거동도 현저히 약화시킬 수 있다는 것을 밝혀내었다.

지속적인 부피변화에 의한 1차입자간의 균열로 나타나는 입자파괴

(a)	Force / mN	Displacement / μm	Diameter / μm	Particle Hardness / MPa
0 cycle	5.98	0.96	7.41	96.5
1 cycle	5.56	0.69	7.62	85.4
10 cycle	4.22	0.67	7.76	62.3
20 cycle	3.14	0.73	7.52	49.0
50 cycle	1.58	0.34	7.19	27.1
(b)	Force / mN	Displacement / μm	Diameter / μm	Particle Hardness / MPa
0 cycle	4.48	0.72	5.64	124.4
1 cycle	4.08	0.97	5.72	109.0
10 cycle	3.87	0.56	6.03	93.1
20 cycle	3.15	0.46	5.98	77.7
50 cycle	2.37	0.39	6.39	51.0

Table 3. Data sheet of particle hardness test for bare- $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (b) powders.

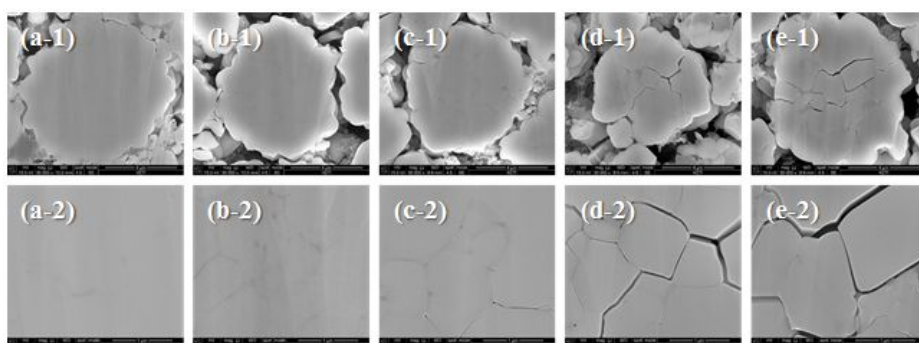


Fig. 35. Cross-sectional FE-SEM images of bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 1-cycled, (c) 10-cycled, (d) 20-cycled and (e) 50-cycled.

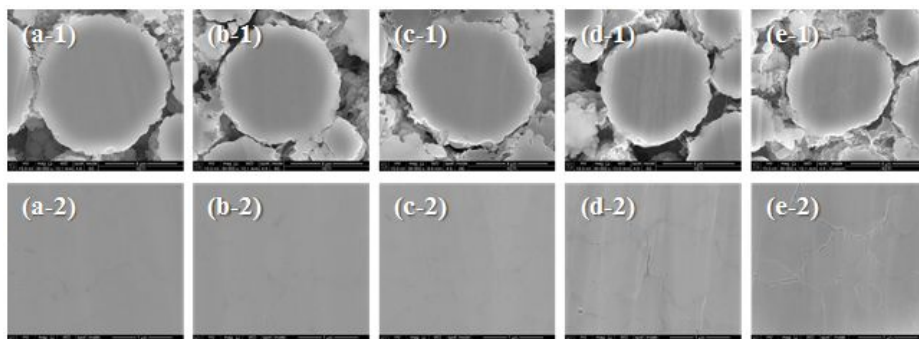


Fig. 36. Cross-sectional FE-SEM images of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 1-cycled, (c) 10-cycled, (d) 20-cycled and (e) 50-cycled.

거동이 수명 특성의 열화에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위해 bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ 양극소재의 50회 충방전 이후의 샘플의 고분해능 투과전자현미경 이미지 분석 및 EDS 조성분석을 수행하여, 이를 그림 37에 도시하였다. 그림 37의 (a)에는 파괴된 입자의 1차 입자 계면에서의 균열을 중심으로 측정된 이미지이며, 동일 위치에서의 2차원 조성 mapping을 Ni과 F에 대해서 분석하여 각각 (b)와 (c)에 나타내었다. 이러한 결과로부터 수명특성 중 지속적인 부피변화에 의해 발생한 균열부에 전해액에 있는 리튬염의 F 성분이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이는 결국 수명특성의 열화 원인이 양극소재 입자 표면에서의 전해액과의 부반응뿐만 아니라, 발생한 양극소재의 균열 내부까지 전해액과의 부반응이 일어난다는 사실을 알려주는 것이다.

입자의 파괴거동에 의해 지속적으로 비표면적이 늘어나서 전해액과의 부반응에 의한 성능 열화가 가속되는 현상 검토를 위해 2종의 양극소재에 대한 사이클에 따른 임피던스 분석 결과 및 등가회로를 그림 38에 나타내었다. 높은 주파수 영역대의 R₁, R₂는 각각 다공성의 전극 형상 및 양극소재의 표면 필름(SEI)에 의한 것으로 알려져 있으며, 상대적으로 낮은 주파수 영역대의 R₃는 일반적으로 전극과 전해액 계면에서의 전하전달과 관련되어있다고 알려져 있다. [71] 등가회로로부터 계산된 각각의 파라미터 값을 살펴본 결과, (R₁+R₂) 값은 bare 샘플의 경우 초기 10.5 Ω에서 50회 이후 67.5 Ω으로, Ti-doped 샘플의 경우에는 초기 4.2 Ω에서 50회 이후 43.0 Ω으로 증가하였다. 그러나 R₃ 값은 bare 샘플이 10.9 Ω에서 50회 이후 142.8 Ω으로 증가한 반면, Ti-doped 샘플은 8.5 Ω에서 50회 이후에도 9.8 Ω으로 크게 증가하지 않고 유지하는 결과를 보여주고 있다. 이는

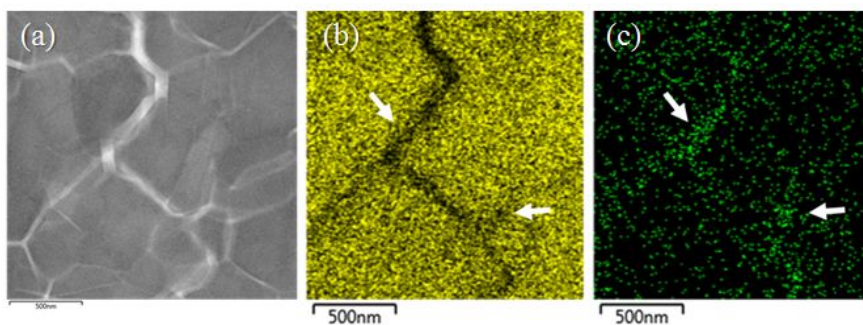


Fig. 37. HR-TEM images and EDS mapping of cycled bare-LiNi_{0.70}Co_{0.15}Mn_{0.15}O₂ electrode; (a) HR-TEM image, (b) Ni mapping, (c) F mapping.

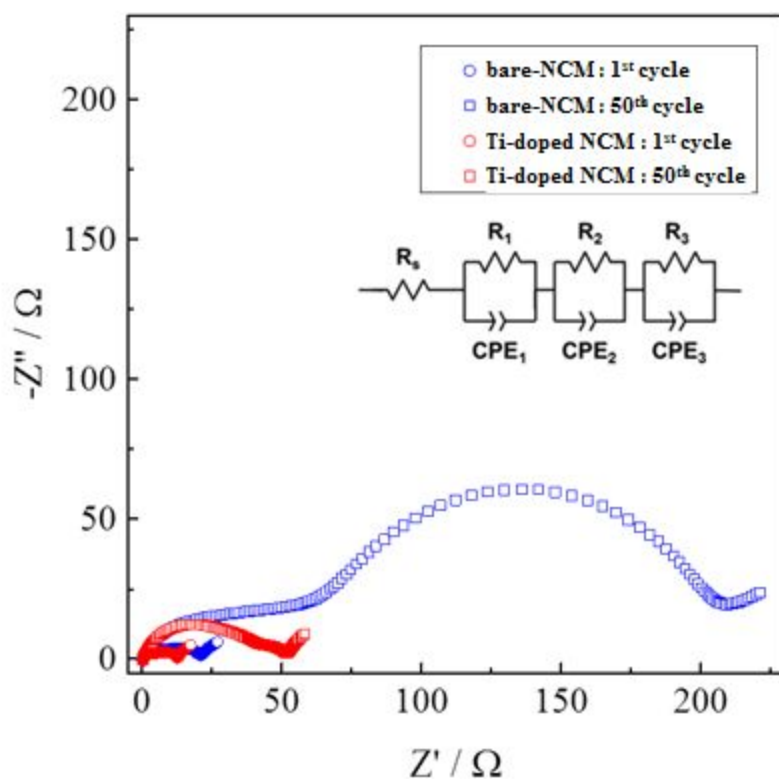


Fig. 38. Family of Nyquist plots for the cell, bare and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ according to cycles and equivalent circuit used for fitting the impedance spectra.

앞서 언급한 바와 같이 Ti 치환이 구조적인 안정성 확보에 효과적이고, 입자 파괴거동을 현저히 개선시킴으로써 전해액과의 부반응을 억제시켜, 충방전에서의 전하전달 반응을 보다 원활하게 해줄 수 있었다.

4.4. $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재의 특성

충상계 양극소재는 가용 용량 증대를 위해 지속적인 니켈 함량 확대를 위한 연구 개발을 활발히 진행 중이다. 본 절에서는 니켈 함량을 보다 늘린 니켈 80 % 조성의 190mAhg^{-1} 이상 용량 발현이 가능한 양극소재에 대한 특성 검토를 진행하였다. 동일하게 Ti 치환에 따른 효과를 비교하고자 하였으며, 해당 양극소재는 앞절과는 다르게 리튬원으로 Li_2CO_3 가 아닌 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를, 합성 조건을 공기분위기에서 산소분위기로 한 것이 주요한 제조조건상의 차이로 할 수 있다. 니켈 함량 증가에 따라 전이금속이온과 리튬이온간의 양이온 혼합에 의한 구조적 무질서도가 증가하기 때문에, 반응 완결도 향상을 위해 합성 조건의 변화가 필수적으로 요구된다.

4.3.1. 양극소재의 기본물성 및 전기화학적 특성

리튬원으로 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, 산소분위기에서 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 24시간 열처리하여 bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 및 Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재를 합성하여, 그 소재 형상을 그림 39에 나타내었다. 2차 입자크기는 2종의 샘플 모두 $8 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$ 수준으로 유사하였으며, 니켈 70 % 조성 양극소재의 경우와는 다르게 Ti 치환에 따른 1차 입자크

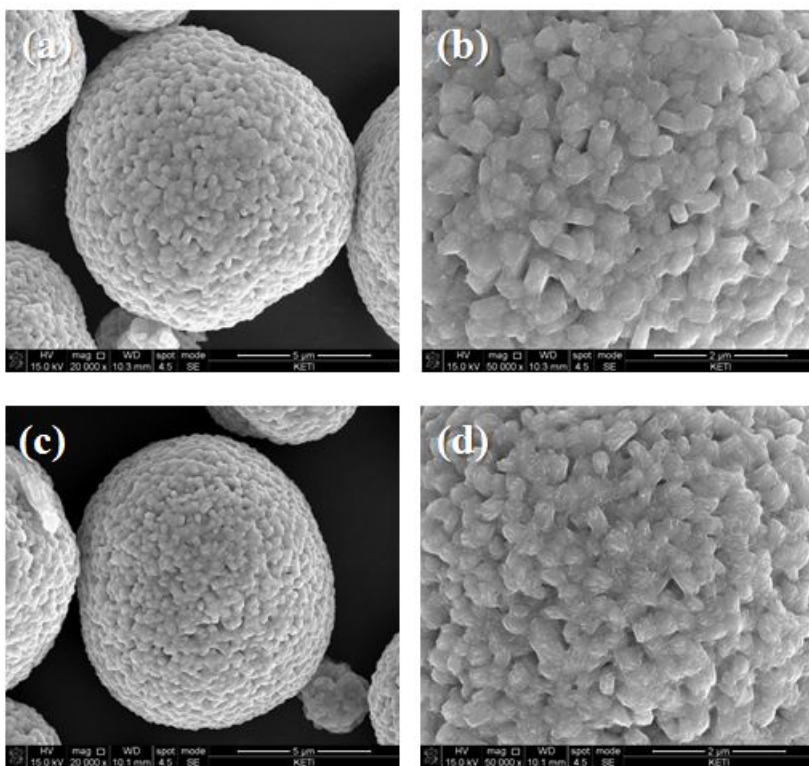


Fig. 39. FE-SEM images of bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ powders (a) x20,000, (b) x50,000 and Ti-doped LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ powders (c) x20,000, (d) x50,000.

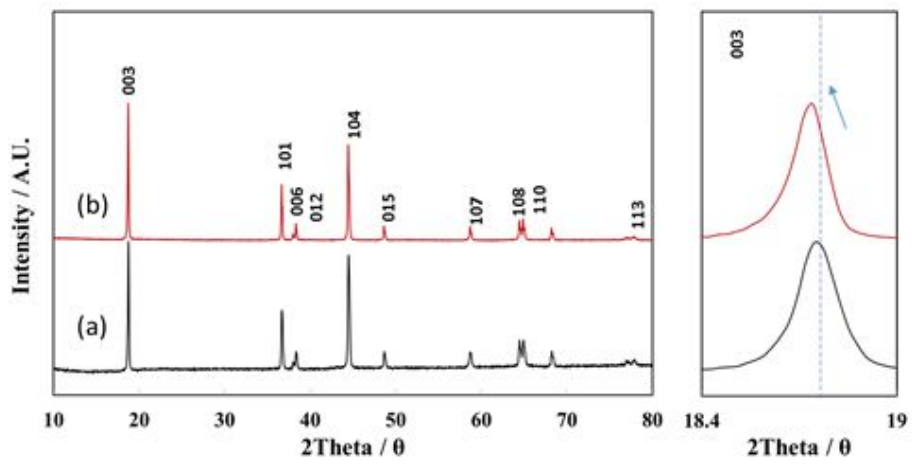


Fig. 40. X-ray diffraction patterns for bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (a) and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders (b).

기 차이도 거의 발생하지 않았다. Ti가 제대로 치환되었는지 확인하기 위해 X선 회절분석을 하여 그 결과를 그림 40에 도시하였다. 전형적인 층상구조를 나타내는 피크 이외에 불순물 및 미반응물과 관련된 피크는 발견되지 않았으며, 이로부터 합성이 제대로 진행됨을 알 수 있었고, Ti 치환에 따라 피크가 저각도로 이동하는 것도 확인하였다. 또한 제조된 2종의 양극소재의 입자강도를 측정한 결과 Ti가 치환됨에 따라 98 MPa에서 108 MPa 수준으로 향상된 것으로 확인되었다.

4.3.2. 양극소재의 수명에 따른 입자파괴거동 분석

그림 41에 합성한 2종의 양극소재의 상온 및 60 °C 고온 반전지 수명평가 결과를 도시하였다. 초기 방전용량은 거의 유사하였으며, 상온 수명특성도 bare 샘플이 95 %, Ti 치환샘플이 96%로 동등한 수준이었다. 그러나 고온 수명특성은 각각 87 %, 91 % 수준으로 Ti 치환이 특히 고온 수명특성 개선에 효과적임을 확인하였다. 이러한 결과를 보다 명확하게 하고자 장수명 특성 평가를 실시하였으며, 이를 위해 반전지가 아닌 파우치 형태의 완전지를 제작하였다. 그림 42에 완전지로 제작한 2종의 양극소재 사용 전지의 상온 및 60 °C 고온 완전지 평가 결과를 도시하였으며, 각기 상온 300회, 60 °C 고온 200회 수명평가를 수행하였다. 상온 수명특성은 Ti 치환에 따라 91 %에서 97%로 개선되었고, 특히 고온 수명특성은 53 %에서 87%로 현저히 개선됨을 확인하였다.

니켈 함량이 70 % 조성인 앞 절에서의 결과와 유사한 결과가 도출되는지 확인을 위해서 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재 또한 가속조

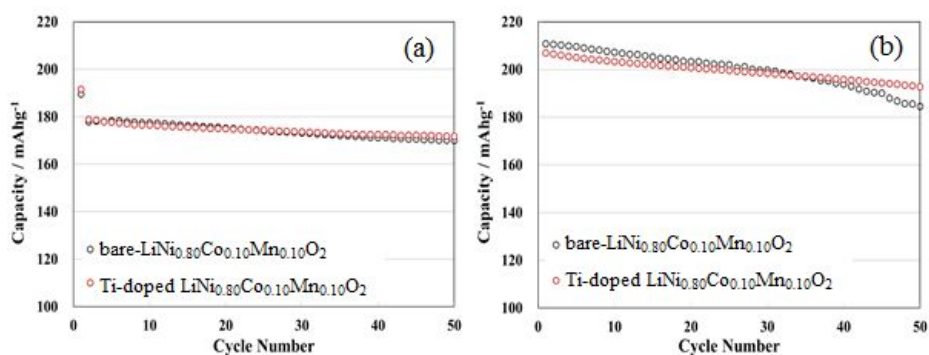


Fig. 41. Cycle performance of coin-type half cells with LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ electrodes at 25 °C (a) and 60 °C (b) ; 0.5C/0.5C cycling, 3.0~4.3V(vs. Li/Li⁺).

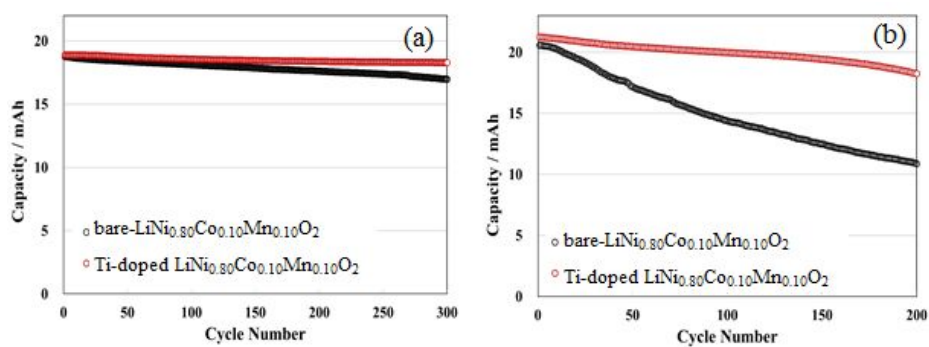


Fig. 42. Cycle performance of pouch-type full cells with LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ electrodes at 25 °C (a) and 60 °C (b) ; 0.5C/0.5C cycling, 3.0~4.2V.

건인 60 °C 온도조건에서 50회 수명평가를 진행하였으며, 각 0, 10, 20, 30, 40, 50회 사이클 이후의 방전 상태의 전극으로부터 수명 평가된 양극소재의 입자강도를 측정하여, 이를 사이클 특성과 함께 각각 그림 43, 44에 도시하였다. bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재는 고온 수명이 지속됨에 따라 초기 98 MPa에서 23 MPa로 급격히 감소함을 확인하였고, 이에 비해 Ti-doped LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재는 108 MPa에서 47 MPa 수준으로 감소되는 것을 확인하였다. Ti 치환에 따라 입자강도가 수명에 따라 감소하는 정도가 일정 수준 완화된 것을 알 수 있었다.

고온 수명에 따라 입자 강도의 급격한 변화가 발생된다는 결과로부터, 입자 내부 형상 변화를 비교하기 위해 2종의 양극소재의 수명에 따른 입자 내부 형상을 각각 그림 45, 46에 나타내었다. 그림 x는 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재의 고온 수명 평가에 따른 입자의 내부 형상 변화 추이를 사이클에 따라 나타낸 것이다. 사이클 초기에는 1차 입자간 계면이 거의 확인되지 않는 수준에서 변화하여, 50회 이후는 1차 입자간 계면에서의 균열이 수 nm 수준으로 심각하게 진행된다는 것을 확인하였다. 그러나 앞 절에서의 니켈 70 % 조성의 양극소재 경우보다는 균열 폭이 상대적으로 작은 결과가 도출되었다. 이는 니켈 함량이 증가함에 따라 충방전에 따른 부피변화는 증가하지만, 합성 조건의 차이로 인해 니켈 함량이 80 %로 상대적으로 높은 경우의 1차 입자 평균 크기가 보다 작기 때문으로 판단되었다. Ti 치환의 경우에는 앞 절의 경우와 유사하게 충방전 지속시 부피변화에 따른 1차 입자간의 균열이 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재 대비 현저히 감소하며, 40회 이후부터 미세하게 관찰되는 것을 확인할 수가 있다. 결국 동일한 테스트 조건에서 Ti 치환이 입자강

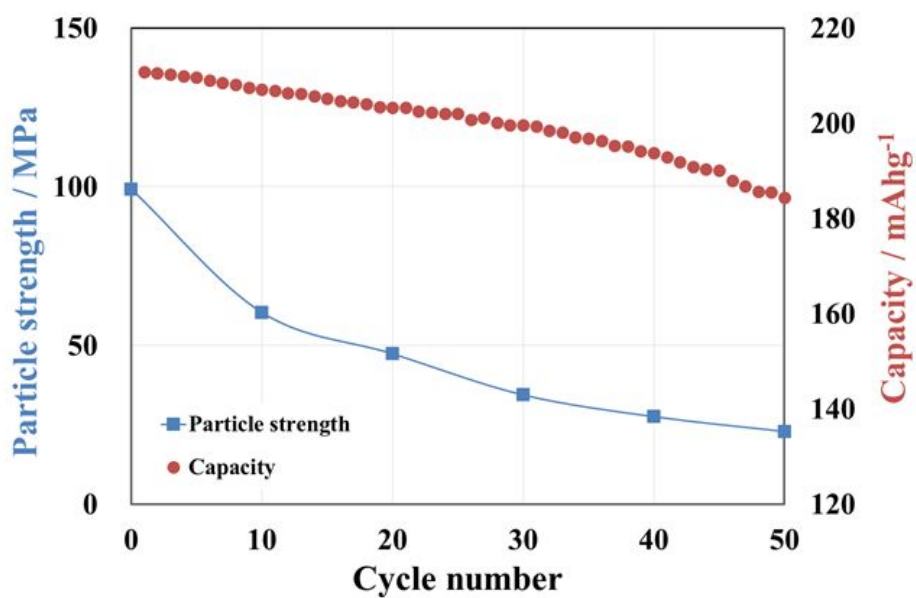


Fig. 43. Cycle performance of bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

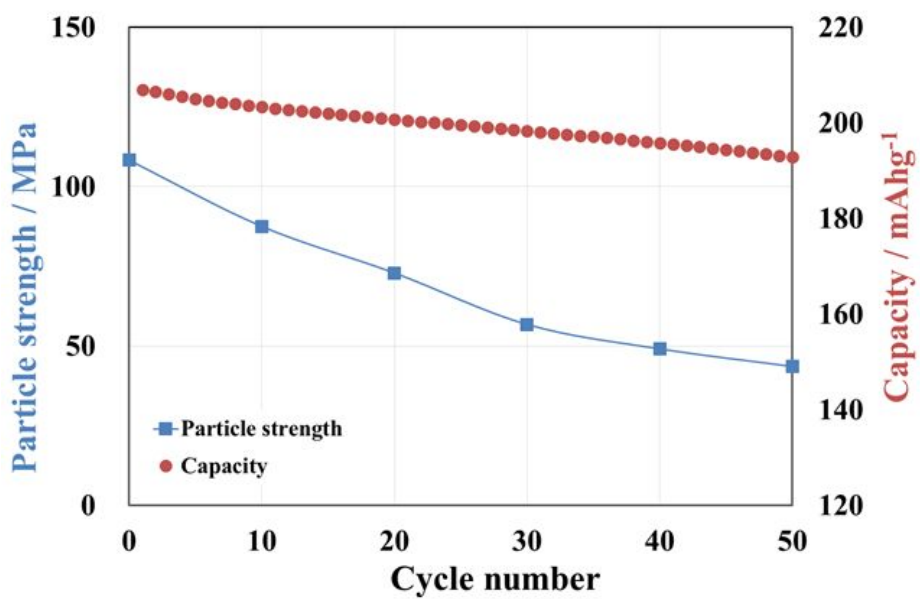


Fig. 44. Cycle performance of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes and particle hardness according to cycles at 60 °C.

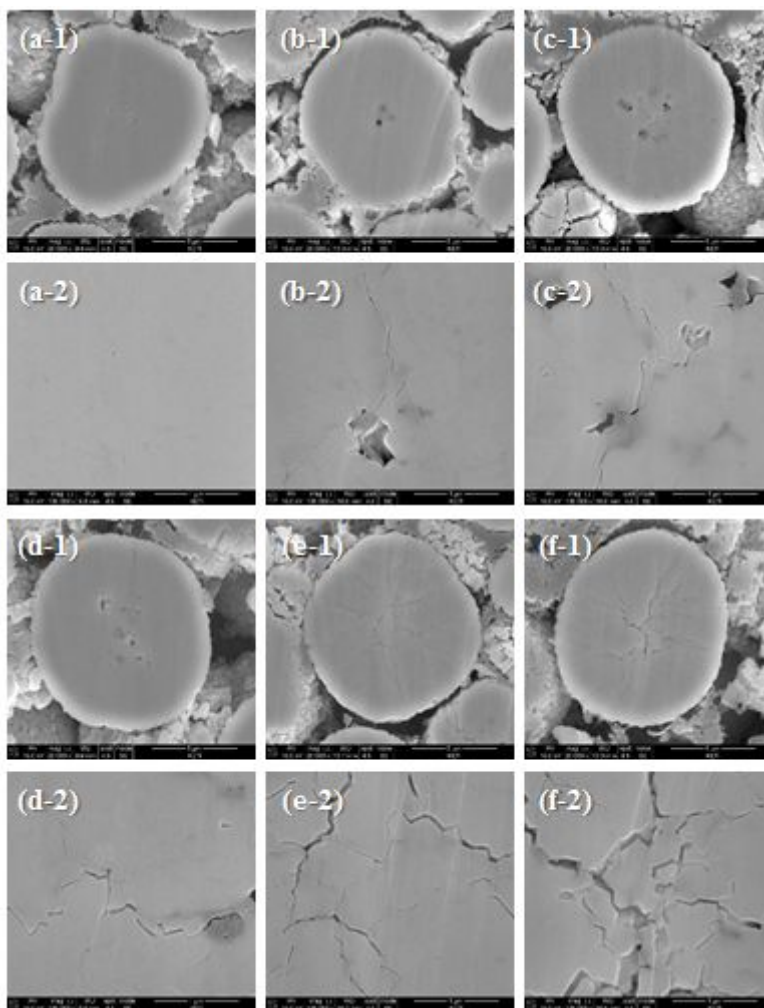


Fig. 45. Cross-sectional FE-SEM images of bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 10-cycled, (c) 20-cycled, (d) 30-cycled, (e) 40-cycled and (f) 50-cycled.

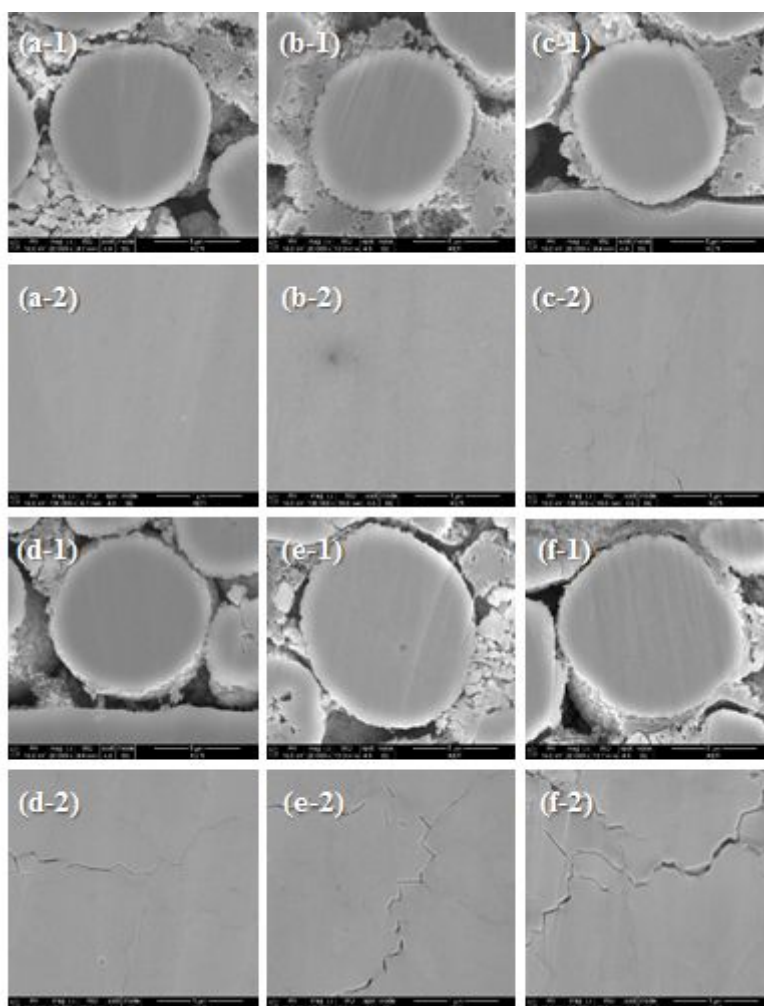


Fig. 46. Cross-sectional FE-SEM images of Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to cycles; (a) fresh electrode, (b) 10-cycled, (c) 20-cycled, (d) 30-cycled, (e) 40-cycled and (f) 50-cycled.

도 개선에 효과가 있고, 지속적인 부피변화에 의한 입자파괴 거동도 현저히 약화시킬 수 있다는 것이 특정 조성에서의 양극소재에만 나타나는 현상이 아니라 층상구조의 모든 양극소재에서 나타나고 있다는 사실을 알 수 있었다.

4.3.3. 입자파괴거동 특성과 전기화학적 특성의 연관성

앞 절에서 지속적인 부피변화에 의한 입자 표면 및 내부에서의 균열이 전해액과의 부반응을 가속화시킨다는 사실을 확인하였다. 이에 여기서는 실제 충방전을 통해 격자상수가 어떻게 변화하며, 첫 충전상태에서의 충전 깊이에 따라서 입자강도가 변할 수 있는지 확인하였다.

그림 47에 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재의 첫 충전과정에서의 격자상수 변화 중 층상구조와 밀접한 관계가 있는 c 값의 변화를 측정하여, 이를 비교하여 도시하였다. 충전 초기 상태에서 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재는 14.19 Å의 c 값을 가지며, 이는 리튬이 50 % 탈리됨에 따라 14.47 Å까지 2.0% 증가하였다가, 지속적으로 리튬이 탈리되어 용량 기준으로 86 %가 탈리되는 4.5 V (vs. Li/Li+) 조건에서 13.78 Å으로 초기대비 2.9 %, 최대치 대비 4.8% 수준으로 감소하였다.

이러한 사실로부터 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재는 서로 다른 방향으로 위치하고 있는 1차 입자간의 응집으로 이루어진 구형의 2차 입자로 구성되어 있기 때문에 첫 충전만으로도 충전 상태에서 순간적으로는 1차 입자간의 균열이 발생할 수 있음을 예상할 수 있다. 따라서 첫 사이클에서의 충전 깊이에 따른 bare 양극소재의 내

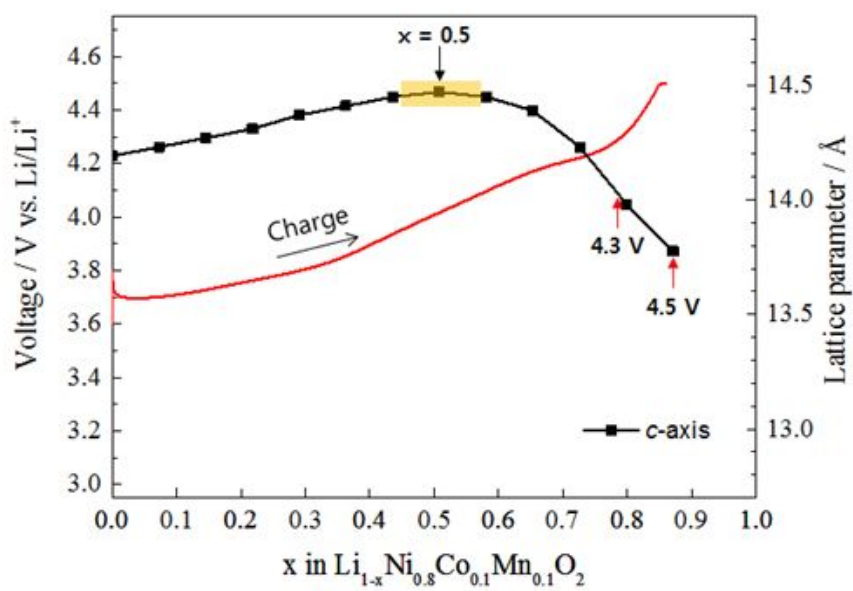


Fig. 47. Charge voltage profiles of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powder and its lattice parameter c value according to charging conditions from XRD analysis.

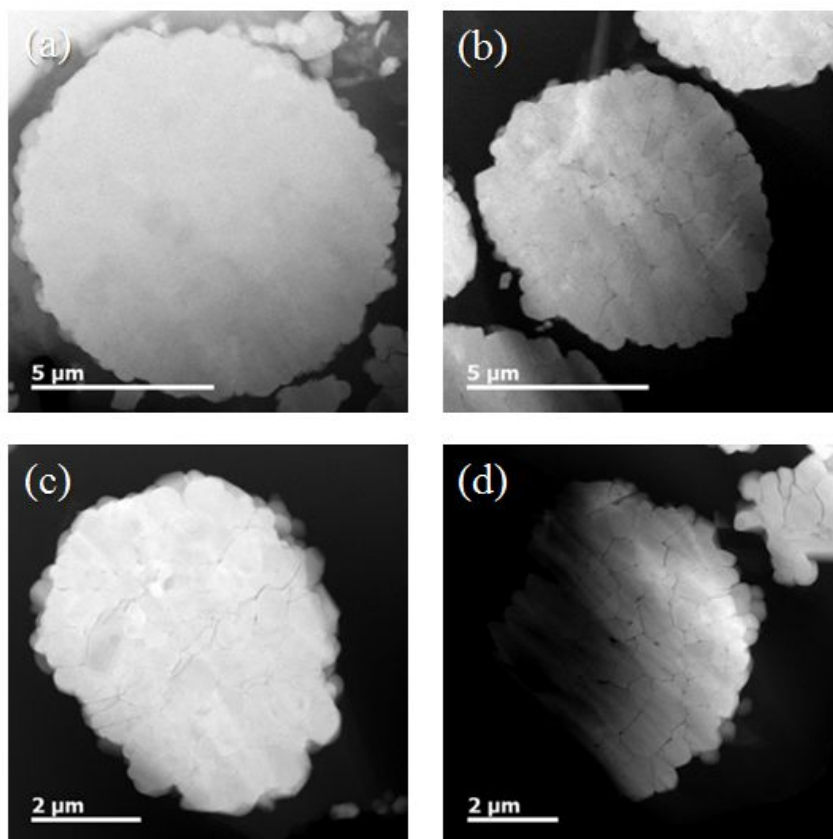


Fig. 48. Cross-sectional TEM images of bare- $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ powders according to charging conditions; (a) OCV, (b) 4.05, (c) 4.3, (d) 4.5 V (vs. Li/Li^+).

부 형상 이미지를 그림 48에 도시하였다. OCV 상태에서 거의 1차 입자간 균열이 관찰되지 않다가 격자상수 c 값의 증가가 가장 커지는 4.05 V (vs. Li/Li⁺) 인 (b)에서 일정 수준 균열이 확인되며, 이는 다시 격자상수 c 값이 다시 작아지는 4.3 V (vs. Li/Li⁺) 인 (c)에서는 균열이 유지되는 수준에서 최대치로 감소되는 4.5 V (vs. Li/Li⁺) 인 (d)에서는 입자간 균열이 가장 심하게 진행됨을 확인할 수가 있다.

각 충전조건에서의 입자강도를 측정하여 이를 그림 49에 도시하였다. 초기 94 MPa의 입자강도를 갖는 bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재는 충전 종지전압이 증가함에 따라 강도가 낮아져서 4.3 V (vs. Li/Li⁺)에서는 41 MPa 수준으로 낮아지고, 4.5 V (vs. Li/Li⁺) 충전 종지조건에서는 입자강도가 측정되지 않는 수준으로 낮아짐을 확인하였다.

입자의 파괴거동과 수명의 상관관계 해석을 위해 2종의 양극소재에 대한 사이클에 따른 임피던스 분석 결과를 그림 50에 나타내었다. 니켈 70 % 조성 양극소재의 경우와 유사하게 Ti 치환이 수명에 따른 저항 증가를 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 확인하였다.

충방전에 따른 지속적인 입자파괴 현상의 가속화, 이에 따른 전해액과의 부반응이 얼마나 증가하는지를 정량적으로 분석하기 위해 일정 수명 사이클 진행 후의 충전 전극의 고온 방치에 따른 가스발생량을 분석하였다. 가스 발생에 따라 생성되는 압력을 측정함으로써 상대적인 발생량을 비교하고자 하였다. 그림 52에 bare 및 Ti-doped LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ 양극소재의 사이클에 따른 충전 전극의 고온부하 방치시 시간에 따른 압력 변화를 도시하였다. 첫 사이클에는 상대적으로 깨끗한 표면에 처음으로 전해액과의 부반응에 의한 SEI가 생성되기 때문에 방치 시간 초기에 대부분의 가스가 발

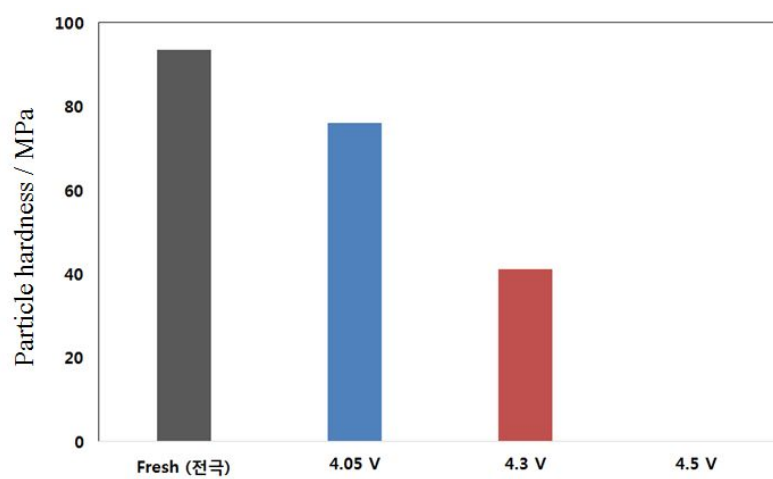


Fig. 49. Particle hardness of bare-LiNi_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}O₂ powders according to charging conditions.

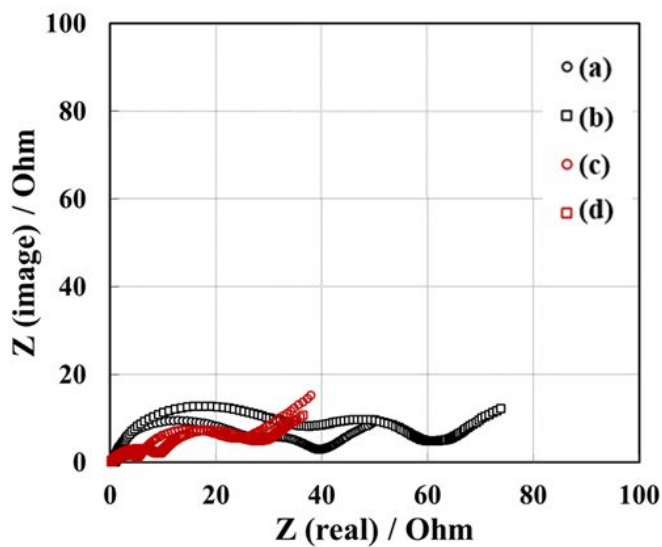


Fig. 50. Family of Nyquist plots for the cell, bare and Ti-doped $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ according to cycles ; (a) bare sample, 10th cycles, (b) bare sample, 30th cycles, (c) Ti-doped sample, 10th cycles, (d) Ti-doped sample, 30th cycles.

생되는 거동을 보이고 있으며, 사이클에 따라서는 입자 파괴거동의 가속화에 따른 비표면적의 증가에 비례하여 지속적인 압력의 증가가 관찰되었다. 2종 샘플의 사이클에 따른 24시간 고온부하 방치 이후의 최종 발생 압력치를 그림 53에 비교하여 도시하였다. Ti 치환을 통해 고온에서의 전해액과의 부반응이 효과적으로 억제됨을 확인할 수가 있었다.

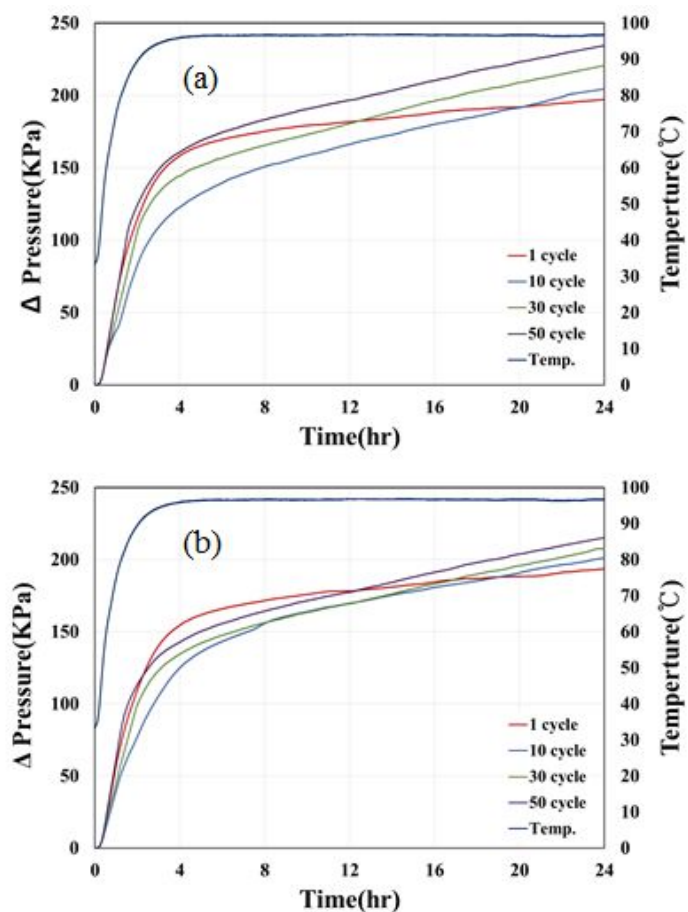


Fig. 51. Time-pressure curves of charged $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes with electrolyte according to cycles at 100 °C ; (a) bare and (b) Ti-doped electrode.

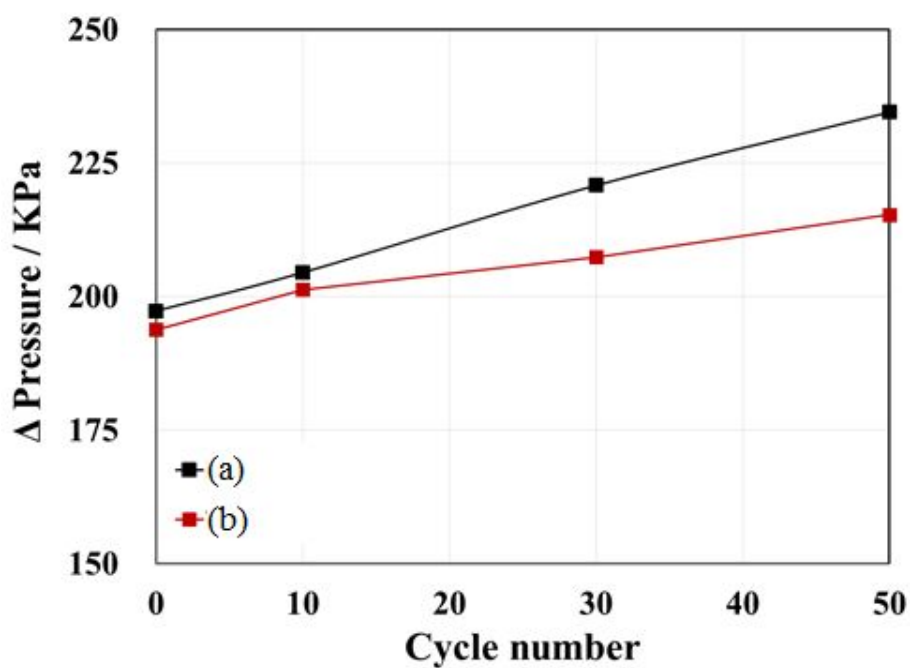


Fig. 52. Comparison with the pressure from the charged $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ electrodes with electrolyte according to cycles at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) bare and (b) Ti-doped electrode.

5. 결론

본 연구에서는 리튬이차전지의 양극소재로 사용되는 층상구조의 양극소재, 니켈 조성을 기준으로 각기 33 %, 70 %, 80 %의 LiNiCoMnO_2 양극소재의 입자강도에 따른 전기화학 특성 변화를 연구하였다. 특히 입자강도의 개선에 따라 전기화학적 성능이 어떻게 향상될 수 있는지를 규명하였으며, Ti 치환이 입자강도 개선 및 이에 의한 전기화학적 성능 개선에 매우 효과적임을 확인하였다.

양극소재는 상업적인 방식인 연속식 공침반응을 통해 제조한 전이 금속복합수산화물로부터 합성하였으며, 니켈 조성에 따라 각기 최적의 합성조건에 맞게 설정하여 제조하였다. 열처리 조건에 따른 입자강도의 변화와 이에 따른 고온 수명특성의 관계를 충방전에 따른 입자 파괴거동으로 해석하였으며, 전구체 단계에서 Ti 원소를 도입함으로써 Ti 치환에 의한 효과를 검증하였다. 이렇게 검증한 내용은 다음과 같다.

(1) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재 : 고에너지밀도 셀 구현을 위한 목적으로 고합제밀도 전극을 제조하였으며, 이러한 경우 전극 제조시 강한 프레스 압력으로 인해 양극소재의 파괴현상이 관찰되었다. 이는 입자크기가 작은 소재에서 빈번하게 발생하였으며, 이를 정량화하기 위해 각 입자의 입자강도를 측정하였다. 입자강도가 상대적으로 높은 양극소재는 동일한 고합제밀도 전극 제조조건에서 입자의 파괴를 현저히 억제할 수 있어 특히 고온수명의 성능 향상에 기여함을 확인하였다. 입자강도와 입도분포 결과를 통해 고합제밀도로

제조된 전극에서 입자파괴분을 및 이를 통해 수명특성을 효과적으로 예측할 수 있었다.

(2) Ti-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극소재 : 입자강도의 향상을 열처리 조건 제어방식이 아닌 이중원소 치환을 통해서도 가능함을 알 수 있었다. Ti 원소는 산소와의 강한 결합력으로 인해 구조적 안정성 확보에 매우 효과적임이 알려져 있는데, 본 연구에서는 실제로 입자강도의 향상을 가져오는 것을 밝혀내고, 사이클이 진행된 이후의 전극 단면 형상을 분석한 결과 입자강도의 향상을 통해 사이클에 따른 입자 파괴거동이 현저히 감소하였음을 확인하였다.

(3) $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 양극소재 : Ti 치환이 니켈 70 % 조성 양극소재의 성능 개선에도 효과가 있음을 검증하였고, 사이클에 따른 입자강도의 저하, 입자 파괴거동의 증거를 효과적으로 제시하였다. 특히 충방전에 따라 발생한 1차 입자간의 균열에 의해, 입자 내부에 까지 전해액이 침투하여 부반응을 야기한다는 사실을 TEM-EDS 분석을 통해 밝혀내었다. 일반적으로 양극소재의 충전된 표면상태와 전해액과의 부반응에 의해 표면 SEI 생성 등 양극소재의 열화거동이 발생한다고 알려져 있는데, 본 연구를 통해서 단순 표면상태 뿐만 아니라 충방전에 따른 지속적인 부피변화를 통해 야기된 표면 및 내부의 입자파괴 현상으로 인한 비표면적의 증가가 양극소재의 열화를 가속시킨다는 것을 확인하였다.

(4) $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 양극소재 : 지속적인 충방전에 따른 입자 파괴현상은 첫 충방전에서도 일시적으로 발생한다는 사실을 충전

종지전압에 따른 입자강도 분석 및 입자 내부 형상 분석을 통해 확인하였다. 첫 충전에서 양극소재의 c축으로의 길이 변화가 전압에 따라 최대 2.0 % 증가하였다가 초기 수치의 4.8 %까지 감소하며, 이로 인해 1차 입자간의 균열이 이미지로 확인되었다. 1차 입자간의 균열로 인한 리튬이온의 확산속도의 감소도 임피던스 분석을 통해 검증하였으며, 지속적인 입자 파괴로 인한 전해액과의 부반응 증가를 압력셀 측정을 통해 입자강도에 따라 정량적으로 비교하였다.

참고 문헌

1. 月刊 電子 部品, 최신 2차전지 기술과 전망
2. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001)
3. P.G. Bruce, B. Scrosati and J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930 (2008)
4. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008)
5. Peter. G. Bruce, *Chem. Commun*, **19**, 1817 (1997)
6. B. Di Pietro, M. Patriarca and B. Scrosati, *Syn. Met.*, **5**, 1 (1982)
7. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, 939 (2010)
8. C. Daniel, *JOM*, **60**, 43 (2008)
9. M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 411 (2008)
10. A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, D. S. Paik and S. J. Yoon, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 1913 (2008)
11. J. Hassoun, P. Reale and B. Scrasati, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3668 (2008)
12. A. K. Shukla and T. P. Kumar, *Curr. Sci. India.*, **94**, 314 (2008)
13. S. Kim, G. E. Blomgren and P. N. Kumta, *J. Power Sources*, **130**, 275 (2004)
14. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. I. Yamaki, *Solid State Ionics*, **109**, 295 (1998)
15. D. P. Abraham, R. D. Twisten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **4**, 620 (2002)
16. Y. Cho, P. Oh and J. Cho, *Nano lett.*, **13**, 1145 (2013)
17. Yongyao Xia, Hidefumi Takeshige, Hideyuki Noguchi and Masaki

- Yoshio, *J. Power Sources*, **56**, 61 (1995)
18. K. Mitzushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
 19. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996)
 20. H. Gabrisch, R. Yazimi and B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A891 (2004)
 21. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001)
 22. T. H. Cho, S. M. Park, M. Yoshio, T. Hirai and Y. Hideshima, *J. Power Sources*, **142** 306 (2005)
 23. S. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52**, 7337 (2007)
 24. P. K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, Y. Wu, B. Powell and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, **733**, 6 (2014)
 25. K. M. Shaju, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48**, 145 (2002)
 26. Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Powder Sources*, **119-121** 644 (2003)
 27. Y. K. Sun, S. T. Myung, M. H. Kim, J. Prakash and K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13411 (2005)
 28. Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park and K. Amine, *Chem. Mater.*, **18** 5159 (2006)
 29. F. Wu, J. Tian, Y. Su, J. Wang, C. Zhang, L. Bao, T. He, J. Li, S. Chen, *ACS Appl. Mater Interfaces* **7** (2015) 7702.
 30. S. K. Jung, H. Gwon, J. Hong, K. Y. Park, D. H. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang and K. Kang, *Advanced Energy Materials*, **4**

1300787 (2014)

31. J. Desilvestro and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1), 5C (1990)
32. S. Megahed and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994)
33. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard and M. Tourmous, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995)
34. D. H. Jang, Y. J. Shin and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996)
35. Y. Gao and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **84**, 33 (1996)
36. Y. Gao and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100 (1996)
37. Y. Xia and Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996)
38. G. H. Li, H. Ikuta and T. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996)
39. S. T. Myung, S. Komaba and N. Kumagai, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A482 (2001)
40. C. Wan, M. Wu and D. Wu, *Powder Technology*, **199**, 154 (2010)
41. Y. Xia, Q. Zhang, H. Wang, H. Nakamura, H. Noguchi and M. yoshio, *Electrochimica Acta*, **52**, 4708 (2007).
42. Y. Xia, H. Wang, Q. Zhang, H. Nakamura, H. Noguchi and M. yoshio, *J. Power Sources*, **166**, 485 (2007).
43. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997)
44. S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nat. Mater.*, **1**, 123 (2002)
45. N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, *Nat. Mater.*, **2**, 702 (2003)
46. S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, S. Y Yang and L. Ma, *Powder*

- Technol.*, **198**, 373 (2010)
47. T. Wang, Z. H. Liu, L. Fan, Y. Han and X. Tang, *Powder Technol.*, **187**, 124 (2008)
 48. X. Luo, X. Wang, L. Liao, S. Gamboa and P. J. Sebastian, *J. Power Sources*, **158**, 654 (2006).
 49. X. Zheng, X. Li, B. Zhang, Z. Wang, H. Guo, Z. Huang, G. Yan, D. Wang and Y. Xu, *Ceramics International*, **42**, 644 (2016)
 50. G. H. Kim, J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1707 (2005)
 51. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, 171 (2003)
 52. Z. Lu, D. D. MacNeil and J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A200 (2001)
 53. X. Luo, X. Wang, L. Liao, S. Gamboa and P.J. Sebastian, *J. Power Sources*, **158**, 654 (2006)
 54. Z. Wang, Y. Sun, L. Chen and X. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A914 (2004)
 55. P. Jonsen, H. A. Haggblad and K. Sommer, *Powder Technol.*, **176**, 1484 (2007)
 56. G. Hu, H. Oaki and M. Lin, *Miner. Eng.*, **14**, 1199 (2001)
 57. S. P. Mates, R. Rhorer, S. Banovic, E. Whintont and R. Fields, *Int. J. Impact Eng.*, **35**, 511 (2008)
 58. O. Haik, N. Leifer, Z. Samuk-Fromovich, E. Zinigrad, B. Markovsky, L. Larush, Y. Goffer, G. Goobes and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1099 (2010)

59. D. Aurbach, *J. Power Sources*, **89**(2), 206 (2000)
60. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **32**, 751 (1976)
61. G. Prado, A. Rougier, L. Fournes and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2880 (2000)
62. J. Wilcox, S. Patoux, M. Doeff, *J. Electrochem. Soc.* 153 (3) (2009) A192.
63. M. Wakihara, G. Li, H. Ikuta, in: M. Wakihara and O. Yamamoto (Eds.). *Lithium ion batteries*, Wiley-VCH, 42 (1998)
64. J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994)
65. D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **108**, 8 (2002)
66. H. Omand, T. Brousse, C. Marhic and D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(6), A922 (2004)
67. M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4476.
68. N. Igawa, T. Taguchi, H. Fukazawa, H. Yamauchi and W. Utsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 2144 (2010)
69. K. Kang, D. Carlier, J. Reed, E. M. Arroyo, G. Ceder, L. Croguennec and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 4503 (2003)
70. K. Kang and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **74**, 094105 (2006)
71. K. M. Shaju, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta*, **49**, 1565 (2004).

Abstract

Herein, the relationship between the electrochemical performance and the mechanical properties of LiNiCoMnO_2 (Ni = 33, 70, 80%) lithium secondary battery cathode material has been studied, specially focusing on the fracture behavior of the particle with discharge/charge cycling. The LiNiCoMnO_2 cathode materials were synthesized through co-precipitation followed by solid state heat-treatment. The hydroxide precursor having optimized size of 6 ~ 10 μm could be prepared at 11.0~11.5 pH condition. Final layered LiNiCoMnO_2 oxides were obtained by heat-treatment at 800~1000 $^{\circ}\text{C}$ with Li_2CO_3 or $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ of lithium-source compounds. For the case of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, the heat-treated one at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 15 hour exhibited the improved particle hardness by 30% higher than that prepared at 950 $^{\circ}\text{C}$ for 10 hours, resulting better cycling performance at 60 $^{\circ}\text{C}$ high temperature condition. The cross-sectional image of highly-pressed cathode for achievement of high electrode density (3.9 g cm^{-3}) revealed that the higher particle strength resulted in less fracture over the particle (40% fracture for 108 MPa particle strength, 20% fracture for 142 MPa particle strength), and finally leading to improvement in high-temperature cycling performance. In addition, it was found that Ti-substitution in the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ increase the particle strength up to 143 MPa, resulting into the enhanced high-temperature cycling performance: the capacity retention increased from 78% to 98%. The effect of Ti-substitution on the $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ was also investigated, and similar behavior of

improvement was observed; for example, while the Ti-free $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ showed decreased particle strength from 96 MPa to 27 MPa with cycling, the Ti-substituted one presented less decreased strength from 124 MPa to 51 MPa at the same cycling condition. To more clarify the relationship between particle hardness and the cycling performance, the cross-sectional TEM-EDS analysis on the cycled particles was carried out. From the results, not only the outer surface of particle but also the interior wall generated by the particle rupture revealed the side-reaction product containing fluorine that is probably from electrolyte solution, which informs that less particle strength increase the real surface area of the particle and could accelerate the side-reaction, and finally deteriorate the cathode performance. Degradation of electrochemical performance by fracture of the particle could be observed more definitely in the $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ material. The c-axis lattice parameter of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ increased by 2% in the early stage and later decreased by 2.9% (that is, total change is about 4.8%) during the first charging step. These volume change was also confirmed by the cross-sectional SEM image analysis, and it was proved that the repeated such structural change leads to fracture of the particle, and finally, degradation of cycling performance in the LiNiCoMnO_2 (Ni = 33, 70, 80%) cathode materials.

keywords : lithium secondary batteries, cathode materials, particle hardness, particle rupture, cycle performance

Student Number : 99448-817

Name : Song, Jun Ho